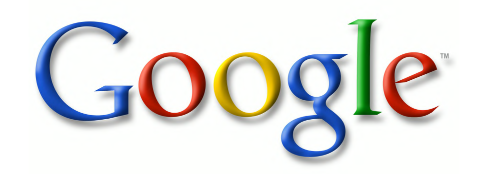
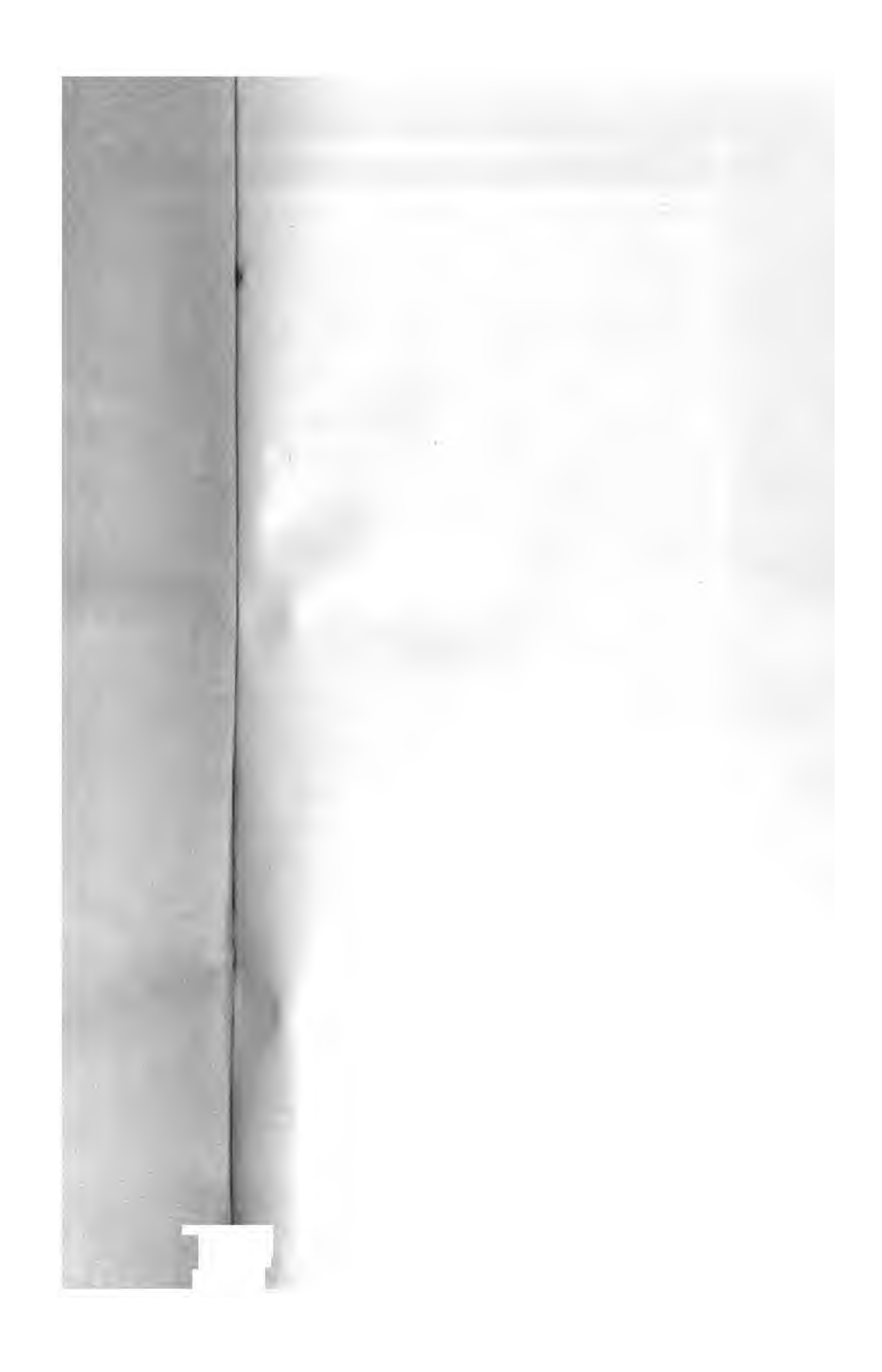


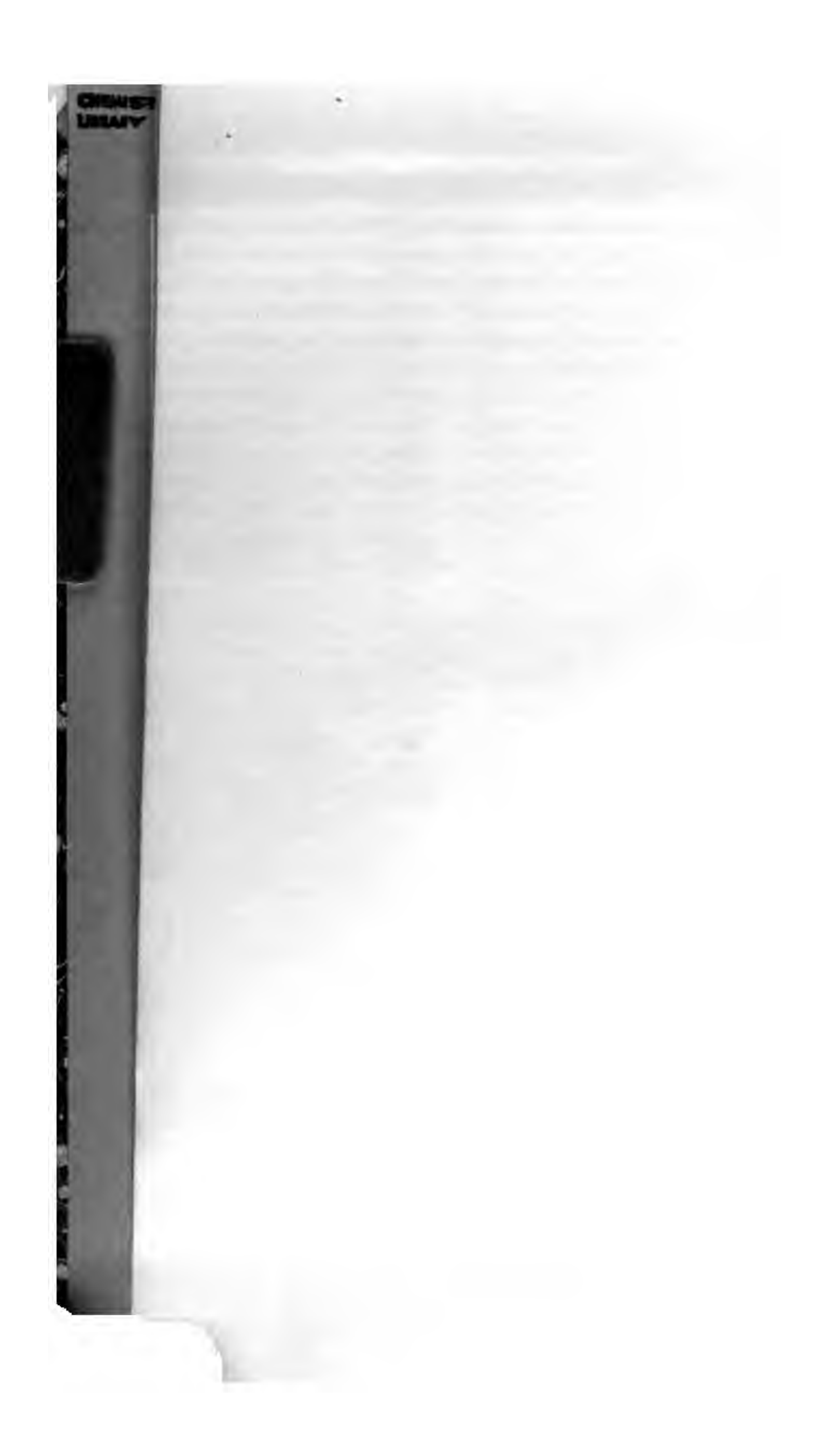












ZEITSCHRIFT

FÜR

ANALYTISCHE CHEM

BEGRÜNDET VON

R. FRESENIUS,

HERAUSGEGEBEN

VON

DEN DIRECTOREN UND INHABERN

DES CHEMISCHEN LABORATORIUMS FRESENIUS ZU WIESBA

DR. HEINRICH FRESENIUS,

PROFESSOR, VORSTAND DER AGRICULTUR-CHEMISCHEN VERSUCHSSTATION DE
NASSAUISCHER LAND- UND FORSTWIRTHE,

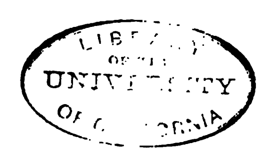
DR. WILHELM FRESENIUS UND DR. ERNST HI

SIEBENUNDDREISSIGSTER JAHRGANG.

MIT IN DEN TEXT GEDRUCKTEN ABBILDUNGEN UND VIER LITHOGR. TA



WIESBADEN.
C. W. KREIDEL'S VERLAG.
1898.



Inhalts-Verzeichniss.

I. Original-Abhandlungen.

II. Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien. Von W. Schrans.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper. Von H. Weber.



Zur gleichzeitigen Bestimmung des Kohlenstoffs und Sti durch Verbrennung im Vacuum.

Von

Professor **K. A. H. Mörner.**

(Hierzu Tafel I u. II.)

Schon vor einigen Jahren habe ich in schwedischer Beobachtungen über diese Methode veröffentlicht. Seitdem dieselbe häufig benutzt und bin stets mit ihr zufrieden gew es mir scheint, als ob die Methode allzu wenig beachtet wir es vielleicht nützlich sein, dass ich meine Erfahrungen Kreisen zur Kenntniss bringe.

Bekanntlich wurde die Verbrennung mit Kupferoxyd in und die gasometrische Untersuchung der Verbrennungsproduc von Frankland und Armstrong[2]) bei der Bestimmung de stoffs und Stickstoffs im Rückstande des Wassers benutzt.

Seitdem sind mehrmals Methoden (zum Beispiel von I Pflüger, Jannasch und V. Meyer) beschrieben worden, wel Verbrennung im Vacuum ausser Kohlenstoff und Stickstoff aucl stoff zu bestimmen beabsichtigen. Die Wasserstoffbestimmunge jedoch diese Methoden recht umständlich und, nach der Bes zu urtheilen, schwierig zu handhaben. Einen Eingang in d scheinen diese Methoden nicht gefunden zu haben.

Die Methode, an welche ich mich zunächst angeschlossen das von Klingemann[3]) aus der Methode von Frankl Armstrong abgeleitete Verfahren, nach welchem der Kohle

---

[1]) Svensk kemisk tidskrift **6**, 125 (1894).

[2]) Journal of the chemical society (Ser. II) **21**, 87—101 (1868).

[3]) F. Klingemann: Annalen d. Chemie **275**, 92—102 (1893).

Sticktoff durch Verbrennung mit Kupferoxyd im Va
metrische Bestimmung der Kohlensäure und des Sti
wurden. Klingemann mischt die Substanz mit pulveri
oxyd, wobei er auf eine sehr feine Zertheilung der S
inniges Mischen mit dem Kupferoxyd viel Gewicht
dem pulverigen Kupferoxyd und der Substanz beschi
brennungsröhre mit drahtförmigem Kupferoxyd und ei
Die Röhre wird ausgezogen und durch ein mit Wasser
Gummischlauch mit einer Sprengel'schen Quecksilb
bunden. Die Verbrennungsgase werden in dem gasanal
von Geppert untersucht. Das Gasvolumen wird geme
säure absorbirt und der rückständige Stickstoff gem
Verwendung einer Kupferspirale findet Klingemann
Stickoxyd oder unwesentliche Mengen desselben.

Die von Klingemann ausgeführten Bestimmun
Kohlenstoffs wie des Stickstoffs sind überhaupt befriedi

Die Arbeitsweise, welche ich nach gewonnener E
ist die nachstehende:

Die Substanzmenge wird, wenn möglich, so gewäh
brennungsgase etwa 100—125 *cc* betragen; man wägt
Art der Substanz, etwa 0,08—0,12 *g* oder mehr ab.
geringeren Menge kann die Analyse, wenn nöthig, durc

Von dem pulverförmigen, in einem Luftstrom gegl
wird so viel genommen, dass es in der Verbrennungs
eine Länge von 10 *cm* einnimmt. Das Kupferoxyd wi
wenig Wasser befeuchtet und gerieben, dann die Sub
und sehr gut gerieben, so dass die Substanz s
und mit dem Kupferoxyd sehr innig und gleichförmi
In dieser Forderung stimme ich Klingemann völlig

Das Kupferoxyd nebst der Substanz wird durch e
in eine Verbrennungsröhre eingetragen, die nicht
7—11 *mm* innerer Durchmesser) gewählt wird und
zugeschmolzen ist. Die Reibschale und der Trichter we
oxyd nachgespült.

Durch einige lockere Asbestpfropfen werden der
Innenseite der Röhre von anhaftendem Kupferoxyd
Asbestpfropfen dürfen nicht bis an das pulverige

geschoben werden um dies nicht zusammenzudrücken. Die Röh
dann auf eine Länge von 20—30 *cm* mit körnigem Kupferoxyd

Manchmal habe ich mich mit dieser Beschickung begnügt.
habe ich auch eine mit Methylalkohol oder mit Wasserstoff r
Kupferspirale hineingelegt. Da es auch bei Verwendung einer
bei weitem nicht immer gelang, das Stickoxyd zu zersetzen, war e
nöthig darauf zu prüfen, beziehungsweise dasselbe zu bestimm
ist in diesem Falle von untergeordneter Bedeutung, ob man eine
spirale verwendet oder nicht.

Bei der Verbrennung von halogenhaltigen Stoffen habe ich
dem eine Silberspirale verwendet.

Nach der Beschickung wurde der leere Theil der Röhre aus
so dass die Weite etwa 4—5 *mm* betrug, dann abgeschnitten
Ende rechtwinklig umgebogen. Durch Anklopfen wurde das
förmige Kupferoxyd zusammengepackt, so dass sich darüber ein
bildete und der Asbestpfropf gut durchlässig blieb.

Die Röhre wurde dann in ein rinnenförmiges Wasserbad v
das in den Verbrennungsofen hineingelegt war, das umgeboge
der Röhre wurde durch einen mit einem Draht umschnürten Ka
schlauch mit der U-förmigen Röhre verbunden (siehe Tafel I)
andere Ende von dieser mit der Luftpumpe in derselben We
einigt. Die Röhrenstücke 1 (Tafel I) die mittelst eines Ka
schlauches der U-förmigen Röhre verschiebbar aufsitzen, wurd
in die Höhe geschoben und mit Wasser gefüllt.

Die Luftpumpe ist nach dem Muster der Sprengel'sche
eingerichtet. Der Zufluss des Quecksilbers wird durch den
(Taf I) geregelt. Die Schenkel der U-förmigen Röhre, in
dieser eingefügt ist, haben eine solche Länge, dass die Röhre ni
laufen kann, auch wenn man die Auffüllung des Quecksilberg
(Tafel I) vernachlässigt. Die Theile der Pumpe sind an
geschmolzen, so dass sie ein Ganzes bilden. Nur das Ableitun
(Tafel I), in welchem stets Ueberdruck herrscht, ist mitte
dickwandigen Kautschukschlauches, der durch kurze Glasröh
gespannt ist, mit der Pumpe vereinigt. Der Hahn 5 (Tafel
zum Einlassen von Luft nach beendeter Verbrennung. Bis dah
geschlossen und die Dichtigkeit desselben durch Einführung von
in die Ansatzröhre 6 (Taf I) gesichert.

Die Luft wird dann möglichst vollständig ausgepumpt und das Wasser um die Verbrennungsröhre alsdann unter stetiger Wirkung der Luftpumpe zum Sieden erhitzt, um durch Entwicklung von Wasserdämpfen die Beseitigung der Luft zu erleichtern. Stets wird dabei noch ein wenig Gas entfernt. Oft habe ich dann den Apparat die Nacht über stehen lassen. Immer erwies sich der Verschluss luftdicht.

Auch bei dem Erhitzen des körnigen Kupferoxydes und der Metallspirale wird die Luftpumpe in Thätigkeit gehalten, und die dabei entwickelten winzigen Gasmengen werden entfernt.

In dieser Weise gelingt die Entfernung der Luft so vollständig, dass nur einige Hundertstel eines Cubikcentimeters zurückbleiben. Als Beleg kann die Analyse II von Rohrzucker dienen. Da die Stickstoffmenge, wenn es sich nicht um eine sehr stickstoffarme Substanz handelt, mehrere Cubikcentimeter beträgt, ist diese rückständige Luft für die Stickstoffbestimmung völlig belanglos.

Wenn man das pulverige Kupferoxyd nicht anfeuchtet und also nicht durch Dampfentwickelung die Austreibung der Luft erleichtert, wird der Einfluss der rückständigen Luft erheblicher.

Bei der Verbrennung wird das pulverige Kupferoxyd allmählich und gelinde erhitzt. Die Luftpumpe wird dabei ausser Wirkung gesetzt und die Ableitungsröhre 4 (Tafel I) unter das zur Aufnahme des Gases dienende Gefäss 7 (Tafel I) geschoben. Schliesslich wird das pulverförmige Kupferoxyd, von dem zugeschmolzenen Ende der Röhre anfangend, stark erhitzt, und dabei werden die Verbrennungsgase ausgepumpt.

Die Gase werden in einem etwa 150 *cc* fassenden Arbeitsgefäss 7 (Tafel I) des Frankland'schen Gasanalysenapparates gesammelt, welches in einer Quecksilberwanne 8 (Tafel I) steht. Durch eine Abflussröhre 9 (Tafel I) läuft das überflüssige Quecksilber ab und wird in einer Schale aufgefangen, um in das Quecksilbergefäss 3 (Tafel I) der Pumpe zurückgegossen zu werden.

Die gasanalytischen Bestimmungen habe ich mit einem Frankland'schen Apparat (von George Wailes, Engineer, Euston Road, London bezogen) ausgeführt, welcher zu diesem Zweck sehr gut geeignet ist und die Ausführung der Analyse in kurzer Zeit ermöglicht.

Der Apparat (Tafel II) hat ein mit beliebiger Eintheilung versehenes Eudiometer (1) und ein mit Millimeterscala versehenes Barometerrohr, welche beide mit Wasser umgeben sind. Durch die Pumpe (6) und durch Lufteinblasen wird die gleichförmige Temperatur des Wassers

gesichert. Unten sind das Eudiometer und das Barometerrohr mit der T-Röhre (3) verbunden, welche bis zum Boden einer zu drei Viertel mit Quecksilber gefüllten Flasche (4) reicht. Die knieförmig gebogene Röhre (5), welche ebenfalls auf den Boden der Flasche (4) reicht, vermittelt die Verbindung mit dem Kautschukschlauch (16) und dem Quecksilbergefässe (15), durch dessen Heben oder Senken das Quecksilber im Eudiometer auf einen beliebigen Theilstrich eingestellt werden kann. Diese Einstellung wird sehr erleichtert, wenn das Knie der Röhre (5) mit Luft gefüllt ist.

Die Ablesungen geschehen mittelst eines Fernrohres. Um einen stets gleichen Quecksilbermeniscus zu erhalten, wurde die Einstellung des Quecksilbers auf die Theilstriche des Eudiometers stets so ausgeführt, dass das Quecksilber sich im Steigen befand.

Das Eudiometer wurde in Situ durch Füllen mit Wasser und successives Einstellen des Quecksilbers auf den Theilstrich calibrirt. Das abgelassene Wasser wurde gewogen und daraus, unter Berücksichtigung der Temperatur und der Reduction auf den luftleeren Raum, das Volumen der Abtheilungen des Eudiometers berechnet.

Der Vergleich zwischen den Theilstrichen des Eudiometers und den entsprechenden Theilstrichen der Millimeterscala am Barometerrohre wurde ermittelt indem beide Rohre leer und oben offen waren, und das Quecksilber successive auf die Theilstriche des Eudiometers eingestellt wurde; die Quecksilberhöhe im Barometerrohre wurde notirt.

Die Gase wurden stets feucht gemessen. Das Barometerrohr enthielt etwas Wasser. Der Unterschied in der Höhe des Quecksilbers im Eudiometer und in dem Barometerrohre entsprach also dem Drucke des gemessenen Gases, trocken berechnet.

Je nach der Menge des Gases wurde das Quecksilber auf den einen oder den anderen Theilstrich des Eudiometers eingestellt und das Gas je nach den Umständen bei niedrigem Druck und grossem Volumen oder umgekehrt gemessen. Die grösste Gasmenge, welche in meinem Eudiometer gemessen werden kann, beträgt etwa 125 *cc*.

Die Genauigkeit mit welcher das Gas gemessen werden kann, beträgt etwa 0,01 *cc*, oder bei grösseren Gasvolumen etwas mehr.

Die Ueberführung des Gases aus dem Arbeitsgefäss ist sehr einfach. Die Quecksilberwanne (8) mit dem Arbeitsgefäss (7) wird auf den beweglichen Tisch (17) gestellt und dieser mittelst der Schraube (18) in geeignete Höhe gebracht, so dass die mit einem Stück Kautschukschlauch

versehene Spitze der Ableitungsröhre (14) in die Enge des mit Quecksilber gefüllten Napfes (11) einpasst. Mittelst eines Kautschukbandes (12), welches ein Häkchen trägt, wird die Spitze der Röhre dort fest eingedrückt und die Dichtigkeit der Leitung gesichert. Nach Oeffnung der Hähne (13, 9 und 10) wird das Gas durch Senken des Quecksilbergefässes (15) in das Eudiometer eingesaugt. Als Nullpunkt dient die Mitte des capillaren Antheils (14) der Ableitungsröhre des Arbeitsgefässes. Wenn die Flüssigkeit bis dahin gelangt ist, wird der Hahn (13) geschlossen, und dann die Einstellung auf einen Theilstrich des Eudiometers und die Ablesung ausgeführt.

Zur Absorption der Kohlensäure wird concentrirte Kalilauge in das Arbeitsgefäss (7) gebracht und das Gas dahin übergeführt.

Die Verpuffungen geschehen im Eudiometer (1). Durch geeignete Handhabung der Hähne (10 und 13) und Hebung der Spitze der Ableitungsröhre (14) in dem Napfe (11) gelingt es leicht das Gas vollständig in das Eudiometer überzuführen und die Röhrenleitung des Arbeitsgefässes und des Eudiometers bis unter den Hahn (10) mit Quecksilber zu füllen.

Um Zerspringen des Eudiometers zu verhüten, werden die Verpuffungen bei hinreichend niedrigem Drucke ausgeführt. Der Hahn (9) ist dann geschlossen.

Sauerstoff und Wasserstoff, welche bei der Gasanalyse Verwendung finden, werden in anderen zum Apparate gehörigen Arbeitsgefässen gesammelt und bereit gehalten.

Klingemann gibt an, dass zwei gasometrische Bestimmungen, nämlich die Messung der Verbrennungsgase und des nach Absorption mit Kalilauge rückständigen Gasvolumens, zur Bestimmung des Kohlenstoffs und des Stickstoffs hinreichen.

Nach meiner Erfahrung kann man jedoch nicht darauf rechnen, dass die Verbrennungsgase bei der Analyse von stickstoffhaltigen Substanzen immer frei von Stickoxyd erhalten werden. Diese Erfahrung steht mit den Angaben von Frankland[1], Hempel[2], Pflüger[3], Sullivan[4]) in Uebereinstimmung, welche auf die Schwierigkeit, das Stickoxyd durch die gewöhnliche Kupferspirale zu zerstören, hinweisen.

---

1) Frankland, Philosoph. Transactions **147**, 63 (1857).
2) Hempel, diese Zeitschrift **17**, 415 (1878).
3) Pflüger, diese Zeitschrift **18**, 301 (1879).
4) Sullivan, diese Zeitschrift **32**, 236 (1893).

Bisweilen gelang es mir durch eine Kupferspirale etwa gebildete Oxyde des Stickstoffs zu zerstören, so dass das aufgesammelte Gas davon frei oder doch fast frei war. Oft enthielt jedoch das Gas, auch wenn es über glühendes Kupfer gestrichen war, eine nennenswerthe und bisweilen eine beträchtliche Menge Stickoxyd. In einer von den beigelegten Analysen von Hippursäure (No. III) war die Menge des Stickoxydes so gross, dass dies einen Fehler von mehr als sieben Procent des Stickstoffwerthes verursacht hätte, wenn ich nicht das Stickoxyd besonders bestimmt hätte. Ich betrachte es deshalb als unumgänglich, die Gasanalyse in der Weise auszuführen, dass das Stickoxyd, wenn es zugegen ist, bestimmt wird.

Da die Verwendung von metallischem Kupfer in diesem Falle ziemlich überflüssig ist, habe ich dieselbe manchmal unterlassen.

Das Stickoxyd ist indessen nicht das einzige Gas, welches auf die Stickstoffbestimmung schädlich einwirken kann. Fast ohne Ausnahme enthielten in meinen Versuchen die Verbrennungsgase brennbare Gase (Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffe und andere). Die Menge und Natur derselben wechselten je nach der Art der Substanz, nach der Schnelligkeit und der Intensität des Erhitzens. Die Menge dieser Gase war im Allgemeinen gering; bisweilen war sie aber gar nicht so unbeträchtlich, dass sie als bedeutungslos angesehen werden konnte.

Nachdem ich über die Bedeutung dieser Fehlerquelle für die Stickstoffbestimmung klar geworden war, habe ich dieselbe stets beseitigt.

Der Gang der Gasanalyse, den ich nach gewonnener Erfahrung befolge, ist der nachstehende:

1. Das Volumen der Verbrennungsgase wird gemessen.

2. Die Kohlensäure wird durch Kalilauge absorbirt und das rückständige Gas gemessen.

3. Eine hinreichende Portion Sauerstoff wird abgemessen.

4. Der Sauerstoff wird über ein wenig Wasser mit dem zu untersuchenden Gase gemischt, nach einer Weile mit Kalilauge behandelt und das Volumen gemessen. Die Contraction gibt bei der Division mit 1,75 über die Menge des Stickoxydes Auskunft.

5. Eine Portion Wasserstoff, welche bei weitem nicht zum Binden des Sauerstoffs hinreicht, wird abgemessen.

6. Der abgemessene Wasserstoff wird mit dem zu untersuchenden Gase gemischt und verpufft. Das Volumen wird gemessen. Die Contraction gibt über die Natur der brennbaren Gase Aufschluss.

7. Die bei der Verpuffung gebildete Kohlensäure wird durch Kalilauge absorbirt und durch Messung des rückständigen Gases bestimmt.

8. Ein Ueberschuss von Wasserstoff wird abgemessen.

9. Der Wasserstoff wird mit den zu untersuchenden Gasen gemengt und verpufft. Das rückständige Gas wird gemessen. Aus der Contraction werden der Sauerstoff nebst dem Wasserstoff und der Stickstoff berechnet.

Der Verbrauch an Sauerstoff bei der Oxydation der brennbaren Gase, die Contraction bei der Verbrennung der brennbaren Gase, die dabei gebildete Kohlensäure und schliesslich das Volumen der brennbaren Gase, welches durch Vergleich des gefundenen Stickstoffs und Stickoxydes mit dem nach der ersten Kohlensäureabsorption rückständigen Gasvolumen erhalten wird, geben über die Menge und die Natur der brennbaren Gase Auskunft und dienen zugleich als Controle der gasometrischen Bestimmungen.

Die geschilderte Gasanalyse ist allerdings etwas umständlich. Die Ausführung und Berechnung derselben können jedoch in etwa vier Stunden beendigt werden. Andererseits bietet sie nicht zu unterschätzende Vortheile dar. Die Fehlerquellen, welche die Stickstoffbestimmung beeinflussen können, werden berücksichtigt und beseitigt. Die Genauigkeit der Stickstoffbestimmung wird dadurch gesichert.

Eine Fehlerquelle, welche man vielleicht vermuthen könnte, ist die Gegenwart von Schwefeldioxyd unter den Verbrennungsgasen. Dieses würde nicht nur die Kohlenstoffbestimmung, sondern auch die Stickstoffbestimmung beeinflussen können. Wie ich schon vor einigen Jahren nachgewiesen habe[1]), kann eine Umsetzung zwischen Schwefeldioxyd und Stickoxyd stattfinden, so dass ein Verlust an Stickstoff eintritt. Im Besonderen geschieht dies, wenn das Gasgemenge mit Kalilauge behandelt wird. Das Stickoxyd verschwindet dabei reichlich, ohne durch die entsprechende Menge Stickstoff ersetzt zu werden.

Da die Verbrennungsgase oft Stickoxyd enthalten, so könnte vielleicht das Schwefeldioxyd, wenn gegenwärtig, einen Fehler der Stickstoffbestimmung verursachen. Durch besondere Versuche, die mit Gemengen von Stickoxyd und Schwefeldioxyd angestellt wurden, und durch die Analysen von schwefelhaltigen Substanzen (Taurin und Thiosinamin; siehe unten) habe ich mich davon überzeugt, dass es nicht zu befürchten ist, dass Schwefeldioxyd unter den Verbrennungsgasen vorkomme und einen

---

1) Svensk kemisk tidskrift 6, 129 (1894).

Fehler in der Bestimmung des Stickstoffs oder des Kohlenstoffs herbeiführe.

Es wäre wohl kaum nöthig, Beleganalysen mitzutheilen, um die Zuverlässigkeit der Stickstoffbestimmungen zu beweisen, da die Methode principiell mit der Methode von Dumas übereinstimmt und sich von derselben hauptsächlich dadurch unterscheidet, dass man durch eine vollständige Gasanalyse die Einwirkung von etwaigen Fehlerquellen beseitigt.

Die Genauigkeit der Kohlenstoffbestimmung durch die Verbrennung mit Kupferoxyd im Vacuum muss jedoch durch Beleganalysen begründet werden.

Klingemann hat Analysen von Azobenzol, p-Toluidoisonitrosoaceton, Harnstoff, Diphenylharnstoff, Trinitrophenol, Propionylfenchylamin, Allyltriphenylpyrrolon und einem Stoffe von der Formel $C_{21} H_{21} N_3$ mitgetheilt.

Die Bestimmungen des Kohlenstoffs stimmen mit den berechneten Werthen gut überein. Meist sind sie ein wenig zu niedrig ausgefallen. Die Abweichungen der gefundenen Werthe von den berechneten bewegen sich zwischen + 2 % und — 2,5 % von diesen. Die mittlere Grösse der Abweichungen beträgt 0,7 % des berechneten Werthes. Lässt man die positiven und die negativen Fehler einander ausgleichen, so sind die Kohlenstoffbestimmungen im Mittel 0,3 % zu niedrig ausgefallen.

Die Stickstoffbestimmungen, welche Klingemann mittheilt, zeigen im Allgemeinen befriedigende Werthe. Mit nur einer Ausnahme sind sie jedoch höher als die berechneten Werthe ausgefallen. Die Abweichungen von den berechneten Werthen sind bei den stickstoffarmen Substanzen, Propionylfenchylamin und Allyltriphenylpyrrolon (in einer der Analysen) ziemlich gross, nämlich 4,2 % und 8 %, sonst bewegen sie sich zwischen + 3 % und — 1,3 % des berechneten Werthes. Die mittlere Grösse der Abweichungen ist 1,8 %. Klingemann scheint die Verbrennungsgase nicht auf brennbare Gase geprüft zu haben. Eben so wenig hat Klingemann Analysen einer stickstofffreien Substanz mitgetheilt, durch welche man sehen könnte, in wie weit die Entfernung der Luft aus der Verbrennungsröhre gelungen war. Wahr-

scheinlich verursachte es die Gegenwart von etwas Luft und von ein wenig brennbaren Gasen, dass die Werthe durchgehends zu hoch ausgefallen sind.

Im Folgenden theile ich meine eigenen Erfahrungen mit. Alle Gasvolumina sind auf 0° und einem Barometerstand von 760 *mm* Quecksilber bei 0° berechnet.

Rohrzucker.

I. Die Verbrennung von 0,1001 *g* Rohrzucker gab 78,19 *cc* Gas, das bis auf 0,27 *cc* durch Kalilauge absorbirt wurde. Von den restirenden 0,27 *cc* wurden 0,13 *cc* Kohlenoxyd durch eine Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure aufgenommen. Die rückständigen 0,14 *cc* wurden nicht weiter auf die Gegenwart von brennbaren Gasen geprüft; wie gross die rückständige Luftmenge war, ist also nicht ersichtlich.

Die Kohlensäure betrug 77,92 *cc*, das Kohlenoxyd 0,13 *cc*. Dies gibt einen Kohlenstoffgehalt von 42,06%. (Der berechnete Kohlenstoffgehalt ist = 42,10%).

II. Die Verbrennung von 0,1163 *g* Rohrzucker gab 90,49 *cc* Gas. Die Kohlensäure betrug 90,30 *cc*. Aus den brennbaren Gasen wurden ausserdem 0,09 *cc* Kohlensäure gebildet. Der Stickstoff der nicht ausgepumpten Luft betrug 0,04 *cc* (wenn dieser Stickstoff nicht von Verunreinigung des Rohrzuckers herrührt). Die brennbaren Gase scheinen nach einer (vergl. oben S. 8) auf das Volumen (0,15 *cc*) derselben, auf die gebildete Kohlensäure (0,09 *cc*) auf die Contraction bei der Verpuffung (0,20 *cc*) und auf den Verbrauch an Sauerstoff (0,13 *cc*) gegründeten Berechnung aus 0,06 *cc* CO, 0,06 *cc* H_2 und 0,03 *cc* CH_4 bestanden zu haben.

Die Kohlensäure, 90,30 *cc* + 0,09 *cc* (aus den brennbaren Gasen) entspricht 41,93% Kohlenstoff.

Bei diesen mit Rohrzucker ausgeführten Versuchen waren die Bestimmungen des Kohlenstoffs gut ausgefallen.

Aus der zweiten Analyse geht auch hervor, dass die Entfernung der Luft in der von mir befolgten Weise (Auspumpen und Erwärmen des etwas angefeuchteten, pulverigen Kupferoxydes im Wasserbade) so vollständig gelungen war, dass nur geringe Spuren (höchstens 0,04 *cc*) zurückblieben, die für eine Stickstoffbestimmung nur ausnahmsweise Bedeutung haben können.

Die Methode wurde ferner durch Analyse von folgenden stickstoffhaltigen Körpern, von welchen einige ausserdem Chlor oder Schwefel enthielten, geprüft, nämlich Hippursäure, Acetanilid, Harnstoff, β-Hämin[1] ($C_{33}H_{35}N_4FeClO_4$), Taurin und Thiosinamin.

---

[1]) K. A. H. Mörner, Nordiskt Medicinskt Arkiv; Festband 1897, No. 1 und No. 26.

Unter diesen erschien die Hippursäure zur Controle der Kohlenstoffbestimmungen deshalb gut geeignet, weil **Pflüger**[1]) bei der Verbrennung von Hippursäure mit **Kupferoxyd** im Vacuum fehlerhafte Kohlenstoffbestimmungen erhielt.

Bei den Analysen der Hippursäure war eine Kupferspirale vorgelegt. Trotzdem diese ziemlich stark geglüht und die Verbrennung langsam und vorsichtig geleitet wurde, gelang es, wie aus den Analysen hervorgeht, doch nicht das Stickoxyd völlig zu zersetzen, was indess, da das Stickoxyd stets besonders bestimmt wurde, die Analysenresultate nicht beeinflusst. Bei den übrigen Analysen wurde das metallische Kupfer weggelassen.

Bei den Analysen des chlorhaltigen β-Hämins wurde metallisches Silber vorgelegt.

Hippursäure.

Die erste Analyse der Hippursäure war überhaupt die erste Analyse, welche ich nach dieser Methode ausführte. Weil ich über den Gang der Gasanalyse noch nicht klar war, verunglückte die Stickstoffbestimmung. In den folgenden zwei Analysen der Hippursäure wurden die brennbaren Gase noch nicht völlig berücksichtigt; dies hat jedoch den Stickstoffwerth nur wenig erhöht. Auch im Uebrigen war der Gang der Gasanalyse noch nicht völlig ausgearbeitet. In der vierten und fünften Analyse der Hippursäure wurde die Gasanalyse in der oben (S. 7) beschriebenen Weise ausgeführt.

I. Bei der Verbrennung von 0,1282 *g* Hippursäure wurden 157,69 *cc* Verbrennungsgase erhalten, wovon 143,95 *cc* durch Kalilauge absorbirt wurden, was 60,55 % Kohlenstoff entspricht. (Berechnet 60,30 % Kohlenstoff).

II. Die Verbrennung von 0,0915 *g* Hippursäure gab 107,33 *cc* Verbrennungsgase, von welchen 101,12 *cc* Kohlensäure durch Kalilauge absorbirt wurden. In den rückständigen 6,21 *cc* wurden 0,72 *cc* Stickoxyd[2]) und 0,09 *cc* Kohlenoxyd (durch Absorption mit Kupferchlorür) nebst dem Stickstoff (und den Spuren von Kohlenwasserstoffen) gefunden.

Die Kohlensäure 101,12 *cc* und das Kohlenoxyd 0,09 *cc* entsprechen 59,66 % Kohlenstoff.

Der Stickstoff (der Stickstoff des Stickoxydes eingerechnet) war 5,78 *cc*, was 7,94 % Stickstoff entspricht. (Berechnet 7,84 %).

III. Die Verbrennung von 0,0992 *g* Hippursäure gab 116,91 *cc* Gas Durch Kalilauge wurden daraus 110,05 *cc* Kohlensäure absorbirt. In den rückständigen

---

[1]) **Pflüger**, diese Zeitschrift **18**, 298 (1879).

[2]) Bei der Prüfung des Gases auf Sauerstoff mittelst Pyrogallols und Kalilauge wurde das Stickoxyd allmählich (in 18 Stunden) fast völlig reducirt, ebenso wie man es bei Versuchen mit alkalischer Pyrogallollösung und Stickoxyd beobachten kann.

6,86 *cc* wurde das Stickoxyd zu 0,88 *cc* bestimmt. Durch Absorption mit Kupferchlorür wurde das Kohlenoxyd zu 0,18 *cc* bestimmt. Nach Entfernung des überschüssigen Sauerstoffs mit Pyrogallol und Kalilauge blieben 5,78 *cc* Stickstoff (wahrscheinlich durch Spuren von Kohlenwasserstoffen verunreinigt) zurück.

Die Kohlensäure (110,05 *cc*) und das Kohlenoxyd (0,18 *cc*) entsprechen 59,96 % Kohlenstoff.

Der Stickstoff (5,78 *cc*) und das Stickoxyd (0,88 *cc*) entsprechen 7,88 % Stickstoff.

IV. Zur Verbrennung wurden 0,0818 *g* Hippursäure verwendet. Die Verbrennung wurde in diesem Falle zu rasch betrieben, weshalb die Menge der brennbaren Gase ungewöhnlich gross war. Es kann deshalb Interesse darbieten, dieselben näher kennen zu lernen und ich theile darum die nöthigen Ergebnisse der Gasanalyse mit.

1. Das erhaltene Gasvolumen betrug 97,12 *cc*.
2. Durch Kalilauge wurden 91,55 *cc* Kohlensäure absorbirt.
3. Die rückständigen 5,57 *cc* wurden über ein wenig Wasser mit 6,20 *cc* Sauerstoff gemischt. Nachdem die Gase auf einander eingewirkt hatten. wurde das Gasgemenge mit Kalilauge behandelt und gemessen. Das Volumen war 11,44 *cc*. Das berechnete Volumen (Sauerstoff + Gas) entspricht 11,77 *cc* (5,57 + 6,20). Die Contraction war also = 0,33 *cc*. Diese 0,33 *cc* mit 1,75 dividirt geben das Stickoxyd = 0,19 *cc* NO.
4. Darauf wurde Knallgas zugesetzt und verpufft. Das Volumen war dann 10,63 *cc*. Die Contraction war also = 0,81 *cc* (11,44—10,63).
5. Nach Behandlung mit Kalilauge war das Volumen = 9,57 *cc* Die dabei absorbirte Kohlensäure (= 1,06 *cc*) war bei der Verpuffung gebildet.
6. Danach wurden 18,64 *cc* Wasserstoff zugesetzt und verpufft. Das Volumen war dann = 14,44 *cc*. Die Contraction = 13,77 *cc* entspricht 4,59 *cc* Sauerstoff und 9,18 *cc* Wasserstoff. Die rückständigen 14,44 *cc* bestanden also aus 9,46 *cc* Wasserstoff (18,64—9,18) und 4,98 *cc* Stickstoff.

Von dem zugesetzten Sauerstoff (6,20 *cc*) wurden durch den Wasserstoff 4,59 *cc* und durch das Stickoxyd 0,14 *cc* verbraucht, zusammen 4,73 *cc*. Der übrige Sauerstoff = 1,47 *cc* war bei der Verbrennung der brennbaren Gase verbraucht worden.

Die bei der Verbrennung dieser Gase gebildete Kohlensäure betrug 1,06 *cc* (No. 5).

Die Contraction bei der Verbrennung mit Sauerstoff war 0,81 *cc* (No. 4).

Das Volumen der brennbaren Gase wird aus dem Gasvolumen (No. 3) nach der Absorption der Kohlensäure, 5,57 *cc*, vermindert um das Volumen des Stickstoffs 4,98 *cc* (No. 6) und das Volumen des Stickoxydes 0,19 *cc* (No. 3) berechnet. Dies gibt für die brennbaren Gase ein Volumen von 0,44 *cc*.

Diese Werthe entsprechen 0,224 *cc* CH_4, 0,038 *cc* CO und 0,138 *cc* C_6H_6 oder zusammen 0,40 *cc*, welche nach der Berechnung bei Verbrennung mit Sauerstoff 1,09 *cc* CO_2 geben, einen Verbrauch von 1,50 *cc* Sauerstoff und eine Contraction von 0,81 *cc* verursachen, also in guter Uebereinstimmung mit den gefundenen Werthen.

Nur bei diesem Versuche, wo die Verbrennung zu rasch geschah, habe ich unter den brennbaren Gasen eine so deutlich nachweisbare Menge Benzoldampf gefunden. Methan und Kohlenoxyd fanden sich dagegen bei fast allen Versuchen vor, wo dies untersucht wurde. Das Volumen derselben war jedoch im Allgemeinen gering und bisweilen fast Null.

Die gefundene Kohlensäure (91,55 *cc* + 1,06 *cc*) entspricht 61,08 % Kohlenstoff.

Der gefundene Stickstoff (das direct bestimmte Volumen 4,98 *cc* + dem halben Volumen des Stickoxydes 0,10 *cc*) 5,08 *cc* entspricht 7,81% Stickstoff.

V. Eine vorsichtig ausgeführte Verbrennung von 0,0900 *g* Hippursäure gab 107,27 *cc* Verbrennungsgase. Daraus wurden durch Kalilauge 101,41 *cc* Kohlensäure absorbirt. Aus den brennbaren Gasen, deren Volumen 0,09 *cc* betrug, wurden ausserdem 0,15 *cc* Kohlensäure erhalten. Die brennbaren Gase bestanden hauptsächlich aus Methan (0,074 *cc*) nebst einer Spur von Benzoldampf (0,016 *cc*). Die Bestimmung des Stickoxydes gab 0,28 *cc* NO. Der Stickstoff, als solcher zugegen, betrug 5,49 *cc*.

Die Kohlensäuré 101,56 *cc* (101,41 + 0,15) entspricht 60,90% Kohlenstoff.

Der Stickstoff 5,63 *cc* (der direct bestimmte, 5,49 *cc*, nebst dem halbirten Werthe des Stickoxydes, 0,14 *cc*) entspricht 7,86 % Stickstoff.

Acetanilid.

In einer Analyse von Acetanilid wurden 0,1000 *g* der Substanz ohne vorgelegtes metallisches Kupfer verbrannt.

Das Volumen der Verbrennungsgase war 139,57 *cc*. Durch Kalilauge wurden 130,66 *cc* Kohlensäure absorbirt.

In dem rückständigen Gase (8,91 *cc*) wurden 0,78 *cc* Stickoxyd durch Zusatz von Sauerstoff bestimmt.

Der überschüssige Sauerstoff wurde durch Pyrogallol und Kalilauge entfernt. Das Gasvolumen war dann 8,13 *cc*, was mit der Berechnung völlig übereinstimmt (8,13 + 0,78 = 8.91). Durch Absorption mit Kupferchlorür wurden darin 0,05 *cc* Kohlenoxyd bestimmt. Das rückständige Gas (8,08 *cc*), welches wahrscheinlich noch geringe Mengen Kohlenwasserstoffe enthielt, wurde als Stickstoff in die Rechnung eingeführt.

Die Kohlensäure (130,66 *cc*) nebst dem Kohlenoxyd (0,05 *cc*) entsprechen 70,51 % Kohlenstoff. (Berechnet 71,07 %).

Der Stickstoff (8,08 *cc*) nebst dem halben Volumen des Stickoxydes (0,39 *cc*), oder zusammen 8,47 *cc*, entspricht 10,64 % Stickstoff. (Berechnet 10,40%).

Wenn ich die wahrscheinlich gegenwärtigen Kohlenwasserstoffe entfernt hätte, so wäre der Kohlenstoff ein wenig höher und der Stickstoff etwas niedriger gefunden und die Uebereinstimmung mit den berechneten Werthen eine noch bessere geworden.

Harnstoff

Der Harnstoff war aus Harn dargestellt und fast farblos. Die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl-Wilfarth gab Werthe, welche mit den berechneten gut übereinstimmten.



Die Verbrennung wurde ohne vorgelegtes metallisches Kupfer ausgeführt.

I. Bei der Verbrennung von 0,1095 *g* Harnstoff wurden 84,37 *cc* Gas erhalten. Durch Kalilauge wurden daraus 41,48 *cc* Kohlensäure entnommen.

Aus dem rückständigen Gas (42,89 *cc*) wurde das Stickoxyd durch Sauerstoff entfernt und der überschüssige Sauerstoff durch Pyrogallol und Kalilauge weggenommen. Das Gasvolumen war dann 38,18 *cc*. Das Stickoxyd betrug also[1] 4,71 *cc* (42,89—38,18).

Durch Kupferchlorür wurden 0,12 *cc* Kohlenoxyd entfernt. Das rückständige Gas, 38,06 *cc*, wurde als Stickstoff berechnet.

Die Kohlensäure (41,48 *cc*) nebst dem Kohlenoxyd (0,12 *cc*) entspricht 20,50 % Kohlenstoff. (Berechnet 19,97 %).

Der Stickstoff 40,42 *cc* (38,06 *cc* Stickstoff + dem halben Volumen des Stickoxydes 2,36 *cc*) entspricht 46,40 % Stickstoff. (Berechnet 46,74 %).

II. Bei der Verbrennung von 0,1204 *g* Harnstoff wurden 45,12 *cc* Kohlensäure erhalten, was 20,22 % Kohlenstoff entspricht. Das Stickoxyd betrug 1,01 *cc*. Nach Befolgung des oben (S. 7) angegebenen Ganges der Gasanalyse betrug der rückständige Stickstoff 43,96 *cc*. Die Summe des Stickstoffs und des auf Stickstoff umgerechneten Stickoxydes beträgt 44,47 *cc*, was 46,43 % Stickstoff entspricht.[2]

β-Hämin ($C_{35}H_{35}N_4FeClO_4$).

Die Beschreibung und die vollständigen Analysen dieser nach meiner Methode dargestellten Häminkrystalle finden sich in zwei kürzlich erschienenen Abhandlungen[3], welchen ich die folgenden Analysen von sechs verschiedenen Präparaten entlehne, hauptsächlich um die Brauchbarkeit der Methode zu Kohlenstoffbestimmungen zu zeigen. Ich führe deshalb auch die nach anderen Methoden ausgeführten Kohlenstoffbestimmungen an, um sowohl in dieser Weise als durch die Uebereinstimmung mit der gefundenen Formel die Richtigkeit der durch Verbrennung im Vacuum gefundenen Werthe für den Kohlenstoff zu bezeugen.

Die Verbrennungen wurden mit vorgelegtem metallischem Silber, aber ohne metallisches Kupfer, ausgeführt.

Bei der Gasanalyse wurde der oben (S. 7) beschriebene Gang befolgt.

Unter den Verbrennungsgasen fand sich stets Stickoxyd. Die brennbaren Gase enthielten, wie gewöhnlich, oft Methan und Kohlenoxyd. In einigen Fällen konnte daneben die Gegenwart von Dicyan dargethan werden.

---

[1]) Die Bestimmung des Stickoxydes aus der Contraction bei der Einwirkung von Sauerstoff misslang, weil die Gase über Kalilauge gemischt wurden und die Ueberführung des Stickoxyds in Salpetersäure daher unvollständig wurde.

[2]) Aus Versehen ist eine der gasanalytischen Bestimmungen fehlerhaft, weshalb die Analyse über die Natur der brennbaren Gase u. s. w. keine Auskunft liefert.

[3]) K. A. H. Mörner. Zur Darstellung und Zusammensetzung der Häminkrystalle, Nordiskt Medicinskt Arkiv, Festband 1897, No. 1 und No. 26.

Die aus diesen Gasen bei der Verpuffung gebildete Kohlensäure ist der übrigen Kohlensäure hinzuaddirt worden.

Da die Gasanalysen nichts besonders Bemerkenswerthes darbieten, theile ich der Kürze wegen nur die Endresultate mit und führe nur zwei Analysen vollständiger an, bei welchen die Menge der brennbaren Gase am grössten war, und die Gegenwart von Dicyan am deutlichsten hervortrat.

I. Die Verbrennung von 0,0867 *g* des β-Hämins im Vacuum gab 101,95 *cc* Kohlensäure und 5,71 *cc* Stickstoff (0,84 *cc* Stickoxyd und 5,29 *cc* Stickstoff), was 63,40% Kohlenstoff und 8,28% Stickstoff entspricht. (Aus der Formel werden berechnet 63,03% Kohlenstoff und 8,40% Stickstoff).

Die brennbaren Gase entsprachen genau 0,052 *cc* CO, 0,038 *cc* CH_4 und 0,02 *cc* C_2N_2.

Zwei Verbrennungen im Platinschiffchen im Sauerstoff (die Substanz 0,3718 *g*, respective 0,4902 *g*) gaben 63,30%, respective 63,52% Kohlenstoff; im Mittel = 63,41% Kohlenstoff.

II. Die Verbrennung von 0,0861 *g* im Vaccuum gab 100,63 *cc* Kohlensäure und 5,69 *cc* Stickstoff (0,97 *cc* Stickoxyd und 5,20 *cc* Stickstoff), was 63,03% Kohlenstoff und 8,31% Stickstoff entspricht.

Die brennbaren Gase entsprachen genau einem Gemenge von 0,036 *cc* CO, 0,014 *cc* CH_4 und 0,015 *cc* C_2N_2.

Eine Verbrennung von 0,5235 *g* im Platinschiffchen im Sauerstoff gab 63,26% Kohlenstoff.

III. Eine Verbrennung von 0,0881 *g* des β-Hämins im Vacuum gab 103,19 *cc* Kohlensäure und 5,91 *cc* Stickstoff (1,02 *cc* Stickoxyd und 5,40 *cc* Stickstoff), was 63,19 Procent Kohlenstoff und 8,43 Procent Stickstoff entspricht.

Brennbare Gase waren nur in sehr geringer Menge vorhanden.

Drei Verbrennungen mit Bleichromat (die Substanz: 0,4050 *g*, 0,3632 *g* und 0,3907 *g*) gaben die Werthe für den Kohlenstoff; 63,17 Procent, 63,13 Procent, 63,57 Procent, oder im Mittel 63,29 Procent Kohlenstoff.

IV. Eine Verbrennung von 0,0864 *g* im Vacuum gab 101,02 *cc* Kohlensäure und 5,77 *cc* Stickstoff (1,13 *cc* Stickoxyd und 5,20 *cc* Stickstoff), was 63,07 Procent Kohlenstoff und 8,39 Procent Stickstoff entspricht.

An brennbaren Gasen scheint fast nur Dicyan (0,145 *cc*) nebst unbestimmbaren Spuren anderer Gase zugegen gewesen zu sein. Nach der Berechnung geben nämlich 0,145 *cc* Dicyan bei der Verpuffung mit Sauerstoff 0,29 *cc* CO_2, verbrauchen dabei 0,29 *cc* Sauerstoff, veranlassen keine Contraction bei der Verpuffung und geben ein gleiches Volumen Stickstoff.

Die gefundenen Daten waren die folgenden: Das Stickoxyd (1,13 *cc*) und der gefundene Stickstoff (5,20 *cc*), zusammen 6,33 *cc* entsprechen genau dem Gasvolumen, das nach der Absorption der Kohlensäure zurückblieb und gerade 6,33 cc ausmachte. Bei der Verpuffung mit Sauerstoff wurden 0,29 *cc* Kohlensäure gebildet. Der Verbrauch an Sauerstoff war 0,32 *cc*: zugesetzter Sauerstoff 7,38 *cc*, wovon abgehen für das Stickoxyd 0,85 *cc* und für den zugesetzten Wasserstoff 6,21 *cc*, zusammen 7,06 *cc*. Die Contraction bei der Verpuffung war nur 0,03 *cc*.

Eine Verbrennung von 0,3514 *g* im Platinschiffchen im Sauerstoffstrom gab 63,08 Procent Kohlenstoff, und eine Verbrennung von 0,3643 *g* mit Bleichromat gab 63,45 Procent Kohlenstoff. Das Mittel von diesen beiden Bestimmungen ist = 63,26 Procent Kohlenstoff.

V. Die Verbrennung von 0,0931 *g* im Vacuum gab 108,54 *cc* Kohlensäure und 6,29 *cc* Stickstoff (1,62 *cc* Stickoxyd und 5,48 *cc* Stickstoff), was 62,89 Procent Kohlenstoff und 8,49 Procent Stickstoff entspricht.

Nach der Berechnung bestanden die brennbaren Gase aus 0,02 *cc* CO, 0,19 *cc* CH_4 und 0,05 *cc* C_2N_2. Das Volumen derselben, nach Abrechnung des Dicyans, wird zu 0,21 *cc* berechnet. Bei der Verpuffung mit Sauerstoff werden nach der Berechnung 0,31 *cc* CO_2 gebildet und 0,49 *cc* Sauerstoff verbraucht; die dabei stattfindende Contraction wird zu 0,39 *cc* berechnet.

Die bei der Analyse gefundenen Werthe stimmen mit diesen genau überein. Nach Absorption der Kohlensäure blieben 7,31 *cc*, wovon 1,62 *cc* aus Stickoxyd und 5,48 *cc* aus Stickstoff bestanden, also zusammen 7,10 *cc*; die übrigen 0,21 *cc* machten die brennbaren Gase, nach Abzug des Dicyans, aus. Bei der Verpuffung mit Sauerstoff wurden 0,31 *cc* CO_2 gebildet und bestimmt. Der Verbrauch an Sauerstoff wurde zu 0,48 *cc* bestimmt (zugesetzter Sauerstoff 5,57 *cc*; davon wurden verbraucht für das Stickoxyd 1,22 *cc* und für den zugesetzten Wasserstoff 3,87 *cc*; für die brennbaren Gase also 0,48 *cc*). Die Contraction bei der Verpuffung wurde zu 0,39 *cc* bestimmt.

Eine Verbrennung von 0,2805 *g* im Platinschiffchen im Sauerstoffstrom gab 63,07 Procent Kohlenstoff.

VI. Eine Verbrennung von 0,0928 *g* im Vacuum gab 108,44 *cc* Kohlensäure und 6,26 *cc* Stickstoff (1,23 *cc* Stickoxyd und 5,64 *cc* Stickstoff), was 63,04 Procent Kohlenstoff und 8,48 Procent Stickstoff entspricht.

Brennbare Gase waren nur in sehr geringer Menge zugegen.

Eine Verbrennung von 0,2814 *g* im Platinschiffchen im Sauerstoffstrom gab 63,33 Procent Kohlenstoff.

Um die Brauchbarkeit der Methode bei der Gegenwart von Schwefel in der zu untersuchenden Substanz zu prüfen, wurden Taurin (25,62 Procent Schwefel) und Thiosinamin (27,60 Procent Schwefel) benutzt.

Die Verbrennungen wurden ebenso wie sonst ausgeführt, ohne dass besondere Maassregeln getroffen wurden um die Verbrennungsproducte des Schwefels zurückzuhalten.

Metallisches Kupfer wurde nicht vorgelegt. Der vordere Theil des körnigen Kupferoxyds wurde, wie gewöhnlich, nur mässig stark geglüht.

Das Wasser, welches sich in der Leitungsröhre zwischen der Verbrennungsröhre und der Luftpumpe verdichtete, enthielt keine Schwefelsäure.

Wie die Analysen zeigen, wurden die Bestimmungen des Kohlenstoffs und des Stickstoffs durch den Schwefel gar nicht beeinträchtigt.

Taurin.

Die Verbrennung von 0,0914 *g* Taurin gab 44,67 *cc* Gas, aus welchem 32,74 *cc* Kohlensäure durch Kalilauge aufgenommen wurden.

Aus dem rückständigen Gas (11,93 *cc*) wurde das Stickoxyd durch Zusatz von Sauerstoff (9,80 *cc*) entfernt[1]). Der überschüssige Sauerstoff wurde aus dem rückständigen Gas (9,08 *cc*) durch Zusatz von Wasserstoff (35,03 *cc*) und Verpuffung entfernt und bestimmt. Aus der Contraction (13,75 *cc*) bei der Verpuffung lässt sich ein Sauerstoffvolumen von 4,58 *cc* berechnen. Der Stickstoff war also 4,50 *cc* (9,08—4,58) und das Stickoxyd 7,43 *cc* (11,93—4,50).

Die Kohlensäure 32,74 *cc* entspricht 19,31 Procent Kohlenstoff (berechnet 19,18 Procent).

Der Stickstoff 8,22 *cc* (4,50 *cc* Stickstoff + 3,72 *cc*, das halbe Volumen des Stickoxydes) entspricht 11,30 Procent Stickstoff (berechnet 11,23 Procent).

Thiosinamin.

Die Verbrennung von 0,1008 *g* Thiosinamin gab 99,43 *cc* Gas. Die Gasanalyse wurde nach dem oben (S. 7) gegebenen Schema ausgeführt.

Durch Kalilauge wurden 77,57 *cc* Kohlensäure absorbirt.

Das rückständige Gas 21,86 *cc* wurde mit 13,46 *cc* Sauerstoff über Wasser gemischt. Die Contraction 8,06 *cc*, welche dabei stattfand, entspricht 4,61 *cc* Stickoxyd. Der Sauerstoffverbrauch dabei = 3,45 *cc*.

Das rückständige Gas (27,26 *cc*) wurde mit 8,04 *cc* Wasserstoff gemischt und verpufft. Das Volumen war dann = 23,01 *cc*. Von der Contraction 12,29 *cc* wurden 12,06 *cc* durch den zugesetzten Wasserstoff und 0,23 *cc* durch die brennbaren Gase bedingt.

Durch Kalilauge wurden 0,25 *cc* Kohlensäure absorbirt.

Das rückständige Gas (22,76 *cc*, wurde mit 24,98 *cc* Wasserstoff gemischt und verpufft. Das Volumen war dann 30,58 *cc*. Die Contraction 17,16 *cc* entspricht 5,72 *cc* Sauerstoff und 11,44 *cc* Wasserstoff.

Die zuletzt rückständigen 30,58 *cc* enthielten also 13,54 *cc* Wasserstoff (24,98—11,44) und 17,04 *cc* Stickstoff.

Die Kohlensäure (77,57 *cc* + 0,25 *cc*) 77,82 *cc* entspricht 41,55 Procent Kohlenstoff. (Berechnet 41,32 Procent.)

---

[1]) Die Bestimmung des Stickoxydes aus der Contraction konnte nicht völlig durchgeführt werden. Die Wassermenge war für dieses grosse Volumen Stickoxyd zu klein bemessen, weshalb die gebildete Salpetersäure das Quecksilber anzugreifen anfing. Die Reaction musste dann abgebrochen werden, ehe die Ueberführung des Stickoxyds in Salpetersäure vollständig war. Die Contraction gab deshalb einen zu niedrigen Werth, nämlich 7,23 *cc* Stickoxyd.

Eine Verbrennung von 0,3514 *g* im Platinschiffchen im Sauerstoffstrom gab 63,08 Procent Kohlenstoff, und eine Verbrennung von 0,3643 *g* mit Bleichromat gab 63,45 Procent Kohlenstoff. Das Mittel von diesen beiden Bestimmungen ist = 63,26 Procent Kohlenstoff.

V. Die Verbrennung von 0,0931 *g* im Vacuum gab 108,54 *cc* Kohlensäure und 6,29 *cc* Stickstoff (1,62 *cc* Stickoxyd und 5,48 *cc* Stickstoff), was 62,89 Procent Kohlenstoff und 8,49 Procent Stickstoff entspricht.

Nach der Berechnung bestanden die brennbaren Gase aus 0,02 *cc* CO, 0,19 *cc* CH_4 und 0,05 *cc* C_2N_2. Das Volumen derselben, nach Abrechnung des Dicyans, wird zu 0,21 *cc* berechnet. Bei der Verpuffung mit Sauerstoff werden nach der Berechnung 0,31 *cc* CO_2 gebildet und 0,49 *cc* Sauerstoff verbraucht; die dabei stattfindende Contraction wird zu 0,39 *cc* berechnet.

Die bei der Analyse gefundenen Werthe stimmen mit diesen genau überein. Nach Absorption der Kohlensäure blieben 7,31 *cc*, wovon 1,62 *cc* aus Stickoxyd und 5,48 *cc* aus Stickstoff bestanden, also zusammen 7,10 *cc*; die übrigen 0,21 *cc* machten die brennbaren Gase, nach Abzug des Dicyans, aus. Bei der Verpuffung mit Sauerstoff wurden 0,31 *cc* CO_2 gebildet und bestimmt. Der Verbrauch an Sauerstoff wurde zu 0,48 *cc* bestimmt (zugesetzter Sauerstoff 5,57 *cc*; davon wurden verbraucht für das Stickoxyd 1,22 *cc* und für den zugesetzten Wasserstoff 3,87 *cc*; für die brennbaren Gase also 0,48 *cc*). Die Contraction bei der Verpuffung wurde zu 0,39 *cc* bestimmt.

Eine Verbrennung von 0,2805 *g* im Platinschiffchen im Sauerstoffstrom gab 63,07 Procent Kohlenstoff.

VI. Eine Verbrennung von 0,0928 *g* im Vacuum gab 108,44 *cc* Kohlensäure und 6,26 *cc* Stickstoff (1,23 *cc* Stickoxyd und 5,64 *cc* Stickstoff), was 63,04 Procent Kohlenstoff und 8,48 Procent Stickstoff entspricht.

Brennbare Gase waren nur in sehr geringer Menge zugegen.

Eine Verbrennung von 0,2814 *g* im Platinschiffchen im Sauerstoffstrom gab 63,33 Procent Kohlenstoff.

Um die Brauchbarkeit der Methode bei der Gegenwart von Schwefel in der zu untersuchenden Substanz zu prüfen, wurden Taurin (25,62 Procent Schwefel) und Thiosinamin (27,60 Procent Schwefel) benutzt.

Die Verbrennungen wurden ebenso wie sonst ausgeführt, ohne dass besondere Maassregeln getroffen wurden um die Verbrennungsproducte des Schwefels zurückzuhalten.

Metallisches Kupfer wurde nicht vorgelegt. Der vordere Theil des körnigen Kupferoxyds wurde, wie gewöhnlich, nur mässig stark geglüht.

Das Wasser, welches sich in der Leitungsröhre zwischen der Verbrennungsröhre und der Luftpumpe verdichtete, enthielt keine Schwefelsäure.

Wie die Analysen zeigen, wurden die Bestimmungen des Kohlenstoffs und des Stickstoffs durch den Schwefel gar nicht beeinträchtigt.

Taurin.

Die Verbrennung von 0,0914 *g* Taurin gab 44,67 *cc* Gas, aus welchem 32,74 *cc* Kohlensäure durch Kalilauge aufgenommen wurden.

Aus dem rückständigen Gas (11,93 *cc*) wurde das Stickoxyd durch Zusatz von Sauerstoff (9,80 *cc*) entfernt [1]). Der überschüssige Sauerstoff wurde aus dem rückständigen Gas (9,08 *cc*) durch Zusatz von Wasserstoff (35,03 *cc*) und Verpuffung entfernt und bestimmt. Aus der Contraction (13,75 *cc*) bei der Verpuffung lässt sich ein Sauerstoffvolumen von 4,58 *cc* berechnen. Der Stickstoff war also 4,50 *cc* (9,08—4,58) und das Stickoxyd 7,43 *cc* (11,93—4,50).

Die Kohlensäure 32,74 *cc* entspricht 19,31 Procent Kohlenstoff (berechnet 19,18 Procent).

Der Stickstoff 8,22 *cc* (4.50 *cc* Stickstoff + 3,72 *cc*, das halbe Volumen des Stickoxydes) entspricht 11,30 Procent Stickstoff (berechnet 11,23 Procent).

Thiosinamin.

Die Verbrennung von 0,1008 *g* Thiosinamin gab 99,43 *cc* Gas. Die Gasanalyse wurde nach dem oben (S. 7) gegebenen Schema ausgeführt.

Durch Kalilauge wurden 77,57 *cc* Kohlensäure absorbirt.

Das rückständige Gas 21,86 *cc* wurde mit 13,46 *cc* Sauerstoff über Wasser gemischt. Die Contraction 8,06 *cc*, welche dabei stattfand, entspricht 4,61 *cc* Stickoxyd. Der Sauerstoffverbrauch dabei = 3,45 *cc*.

Das rückständige Gas (27,26 *cc*) wurde mit 8,04 *cc* Wasserstoff gemischt und verpufft. Das Volumen war dann = 23,01 *cc*. Von der Contraction 12,29 *cc* wurden 12,06 *cc* durch den zugesetzten Wasserstoff und 0,23 *cc* durch die brennbaren Gase bedingt.

Durch Kalilauge wurden 0,25 *cc* Kohlensäure absorbirt.

Das rückständige Gas (22,76 *cc*, wurde mit 24,98 *cc* Wasserstoff gemischt und verpufft. Das Volumen war dann 30,58 *cc*. Die Contraction 17,16 *cc* entspricht 5,72 *cc* Sauerstoff und 11,44 *cc* Wasserstoff.

Die zuletzt rückständigen 30,58 *cc* enthielten also 13,54 *cc* Wasserstoff (24,98—11,44) und 17,04 *cc* Stickstoff.

Die Kohlensäure (77,57 *cc* + 0,25 *cc*) 77,82 *cc* entspricht 41,55 Procent Kohlenstoff. (Berechnet 41,32 Procent.)

---

[1]) Die Bestimmung des Stickoxydes aus der Contraction konnte nicht völlig durchgeführt werden. Die Wassermenge war für dieses grosse Volumen Stickoxyd zu klein bemessen, weshalb die gebildete Salpetersäure das Quecksilber anzugreifen anfing. Die Reaction musste dann abgebrochen werden, ehe die Ueberführung des Stickoxyds in Salpetersäure vollständig war. Die Contraction gab deshalb einen zu niedrigen Werth, nämlich 7,23 *cc* Stickoxyd.

Der Stickstoff (17,04 *cc* Stickstoff + 2,31 *cc*, dem halben Volumen des Stickoxydes) 19,35 *cc* entspricht 24,13 Procent Stickstoff. (Berechnet 24,18 Procent).

Die Zusammensetzung der brennbaren Gase war in diesem Falle von der gewöhnlichen abweichend. Dieser Grund war es, weshalb ich die gasanalytischen Bestimmungen so vollständig mitgetheilt habe.

Die aus den brennbaren Gasen gebildete Kohlensäure betrug 0,25 *cc*. Die Contraction bei der Verpuffung mit Sauerstoff betrug 0,23 *cc* und der dabei stattgefundene Sauerstoffverbrauch 0,27 *cc* (zugesetzter Sauerstoff 13,46 *cc* vermindert um den zur Verbrennung des zugesetzten Wasserstoffs nöthigen Sauerstoff, 5,72 + 4,02 *cc* und den durch das Stickoxyd gebundenen Sauerstoff 3,45 *cc*). Das Volumen der brennbaren Gase (das Gasvolumen nach den ersten Absorptionen mit Kalilauge, 21,86 *cc* vermidert um das Stickoxyd, 4,61 *cc* und den Stickstoff, 17,04 *cc* war 0,21 *cc*.

Diese Werthe entsprechen genau einem Gemenge von 0,127 *cc* CO; 0,043 *cc* CH_4 und 0,04 *cc* C_2H_4; zusammen 0,21 *cc*, welche 0,25 *cc* Kohlensäure liefern, bei der Verbrennung 0,27 *cc* Sauerstoff verbrauchten und eine Contraction von 0,23 *cc* verursachten.

Was hier auffällt, ist die Gegenwart von Aethylengas, das sich sonst gewöhnlich nicht vorfand. (Bei der Analyse einer anderen Substanz habe ich jedoch einmal unter den Verbrennungsgasen Aethylengas in reichlicher Menge wiedergefunden.)

In der Seite 19 folgenden Tabelle sind die ausgeführten Bestimmungen zusammengestellt und die procentischen Abweichungen von den aus den Formeln berechneten Werthe wiedergegeben.

Die Genauigkeit der Kohlenstoffbestimmungen ist übereinstimmend mit der von Klingemann (vgl. S. 19) gefundenen. Die Abweichungen von den berechneten Werthen variiren zwischen + 2,5 Procent und — 1,1 Procent des berechneten Werthes. Die mittlere Grösse der Abweichungen ist 0,7 Procent. Im Allgemeinen sind die Werthe etwas grösser als die Berechnung ergibt. Lässt man die positiven und die negativen Abweichungen einander ausgleichen, so sind die Kohlenstoffbestimmungen um 0,3 Procent zu hoch ausgefallen. Bei Klingemann's Analysen wurde derselbe Werth um 0,3 Procent zu niedrig gefunden.

Die Kohlenstoffbestimmungen sind also befriedigend ausgefallen. Bei der Ausführung der Bestimmungen ist jedoch zu beachten, was schon Klingemann hervorhebt, dass die Substanz fein zertheilt und mit dem Kupferoxyd innig vermischt sein muss.

	Kohlenstoff				Stickstoff		
	Durch andere Analysenmethode bestimmt Procent	Aus der Formel berechnet Procent	Durch Verbrennung im Vacuum bestimmt Procent	Abweichung von dem berechneten Werthe in Procenten desselben	Aus der Formel berechnet Procent	Durch Verbrennung im Vacuum bestimmt Procent	Abweichung von dem berechneten Werthe in Procenten desselben
Rohrzucker	—	42,10	—	—	—	—	—
„ I	—	„	42,06	— 0,1	—	—	—
„ II	—	„	41,93	— 0,4	—	—	—
Hippursäure	—	60,30	—	—	7,84	—	—
„ I	—	„	60,55	+ 0,4	„	—	—
„ II	—	„	59,66	— 1,1	„	7,94	+ 1,2
„ III	—	„	59,96	— 0,5	„	7,88	+ 0,5
„ IV	—	„	61,08	+ 1,3	„	7,81	— 0,4
„ V	—	„	60,90	+ 1,0	„	7,86	+ 0,2
Acetanilid	—	71,07	—	—	10,40	—	—
„	—	„	70,51	— 0,8	„	10,64	+ 2,3
Harnstoff	—	19,97	—	—	46,74	—	—
„ I	—	„	20,50	+ 2,5	„	46,40	— 0,8
„ II	—	„	20,22	+ 1,2	„	46,47	— 0,6
β-Hämin ($C_{35}H_{35}N_4FeClO_4$)	–	63,03	—	—	8,40	-	—
„ „ I	63,41	„	63,40	+ 0,6	„	8,28	— 1,4
„ „ II	63,26	„	63,03	0	„	8,31	— 1
„ „ III	63,29	„	63,19	+ 0,3	„	8,43	+ 0,4
„ „ IV	63,26	„	63,07	+ 0,1	„	8,39	— 0,1
„ „ V	63,07	„	62,89	— 0,2	„	8,49	+ 1,1
„ „ VI	63,33	„	63,04	0	„	8,48	+ 1,0
Taurin	—	19,18	—		11,23	—	—
„	—	„	19,31	+ 0,7	„	11,30	+ 0,6
Thiosinamin	—	41,32	—	—	24,18	—	—
„	—	„	41,55	+ 0,6	„	24,13	— 0,2

Die Stickstoffbestimmungen sind bei meinen Analysen gut ausgefallen. Die Abweichungen von den berechneten Werthen liegen zwischen + 2,3 Procent und — 1,4 Procent dieses Werthes. Die mittlere Grösse der Abweichungen ist 0,8 Procent. Die Bestimmungen sind fast eben so oft zu niedrig, als zu hoch ausgefallen so dass die positiven

und die negativen Fehler einander fast ausgleichen; im Mittel erwiesen sich die Bestimmungen bei einer solchen Berechnung als um nur 0,2 Procent des berechneten Werthes zu hoch ausgefallen.

Die von Klingemann mitgetheilten Analysen zeigen grössere Abweichungen und haben (mit nur einer Ausnahme) durchgehends zu hohe Werthe geliefert.

Es ist auch einleuchtend, dass man auf dem von mir befolgten Wege bessere Resultate erhalten muss. Durch schwaches Anfeuchten des pulverigen Kupferoxydes und Entwickelung von Wasserdampf nachdem die Luft durch die Luftpumpe schon thunlichst entfernt ist, gelingt es die letzten Spuren von Luft sehr vollständig zu entfernen. Durch die vollständige Gasanalyse wird es auch ermöglicht, nicht nur das Stickoxyd, sondern auch fremde, brennbare Gase zu bestimmen und die Fehler, welche sie in der Stickstoffbestimmung sonst bedingen würden, zu vermeiden.

Die Gegenwart von geringen Mengen brennbarer Gase ist nämlich bei der Verbrennung im Vacuum fast Regel. Die Menge derselben ist verschieden. Wahrscheinlich ist es besonders im Anfang der Verbrennung, wo noch ein Vacuum besteht, dass sie an dem glühenden, körnigen Kupferoxyd vorbeigleiten. Die Menge derselben wird dann je nach der Schnelligkeit der Gasentwickelung in diesem Stadium wechseln.

Die Natur der brennbaren Gase kann nach der zur Verbrennung benutzten Substanz wechseln. Gewöhnlich fanden sich Methan und Kohlenoxyd vor; daneben wurden bisweilen Wasserstoff (Rohrzucker), Aethylengas (Thiosinamin), Benzoldampf (Hippursäure), Dicyan (β-Hämin) gefunden.

Auch bei der Vergleichung mit der üblichen Stickstoffbestimmung nach Dumas sind die Vortheile der oben beschriebenen Methode hervorzuheben.

Die Schwierigkeit, durch Verdrängen mit Kohlensäure die Luft aus der Verbrennungsröhre bei gewöhnlicher Temperatur zu entfernen, wird besonders von Waage[1]) und Kreusler[2]) hervorgehoben. Um dies zu erreichen, empfehlen sie die Kohlensäure unter gelindem Erwärmen durchzuleiten. Auch ist die Schwierigkeit, luftfreie Kohlensäure zu erhalten, in Erinnerung zu bringen.

---

[1]) Waage, Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. zu Wien **88**, 514 (1883) und diese Zeitschrift **23**, 243 (1884).

[2]) Kreusler, diese Zeitschrift **24**, 441 (1885).

Die Entfernung der Luft gelingt nach der oben beschriebenen Methode sehr gut.

Die stetige Prüfung auf Stickoxyd, beziehungsweise die Bestimmung des Stickoxydes, ist durch das oben Gesagte begründet.

Bei der üblichen Verbrennung nach Dumas wird es zwar leichter gelingen, die Bildung von brennbaren Gasen zu vermeiden als bei der Verbrennung im Vacuum, die Gegenwart derselben wird jedoch unter den Fehlerquellen der Dumas'schen Methode angeführt.[1]) Die stete Berücksichtigung und Beseitigung dieser Fehlerquelle, wie ich es oben beschrieben habe, ist daher am Platz.

Ein wesentlicher Vortheil der beschriebenen Methode besteht darin, dass der Verbrauch an Substanz so gering ist. Oft sind 0,09—0,1 *g* die grösste Menge der Substanz, welche in Arbeit genommen werden kann, und die Arbeit ist mit einer noch geringeren Menge gut auszuführen.

Bei physiologisch-chemischen und besonders bei pathologisch-chemischen Arbeiten kommt es nicht selten vor, dass das Material nur sehr gering ist. Es ist dann ein grosser Vortheil unter geringem Verbrauch an Substanz eine zuverlässige Bestimmung sowohl des Kohlenstoffs als des Stickstoffs ausführen zu können.

Durch die Ausführung der vollständigen Gasanalyse wird die Arbeit zwar etwas zeitraubender als eine gewöhnliche Bestimmung des Kohlenstoffs und Stickstoffs, bei der Verwendung des oben beschriebenen Frankland'schen Gasanalysenapparates wird dies jedoch in geringerem Grad der Fall sein, als man sich vielleicht vorstellt.

Stockholm 1897.

---

[1]) Vergl. in dieser Hinsicht die Angaben von Kreusler (diese Zeitschrift **19**, 95 [1880] und **24**, 441 [1885]) über das Entweichen von unverbrannten Kohlenwasserstoffen und die Angaben von Ritthausen (Arch. f. d. ges. Physiol. **18**, 236 [1878] und diese Zeitschrift **18**, 601 [1879]) u. A. über die Bedeutung des Wasserstoffes, welcher bei der Reduction des Kupfers im Wasserstoffstrome im Kupfer zurückgehalten wird.

Ein neues titrimetrisches Verfahren zur Bestimmung des Traubenzuckers, des Milchzuckers, sowie auch anderer durch Fehling'sche Lösung reducirbarer Körper.

Von

Professor Dr. **E. Riegler.**

Das Princip des Verfahrens beruht auf der Bestimmung des Kupfers in einem bestimmten Volumen Fehling'scher Lösung vor, und der Bestimmung des Kupfers in einem gleichen Volumen Fehling'scher Lösung nach erfolgter Reduction des betreffenden Körpers auf jodometrischem Wege nach der Methode von de Haen. Die Bestimmung des Kupfers nach dieser Methode in einem bestimmten Volumen Fehling-scher Lösung ist natürlich ein für allemal vorzunehmen und überhaupt, falls die Kupferlösung und die zum Titriren verwendete $^1/_{10}$-Normal-thiosulfatlösung richtig hergestellt sind, kaum nothwendig, indem ja die entsprechende Kupfermenge im vorhinein bekannt ist.

Um dennoch einen Controlversuch zu machen, bringt man in einen Glaskolben von etwa 200 *cc* Inhalt genau 10 *cc* Kupferlösung, ferner 10 *cc* alkalische Seignettesalzlösung, etwa 100 *cc* Wasser und 2 *cc* reine concentrirte Schwefelsäure und schüttelt gut durch; man lässt erkalten, fügt etwa 1 *g* Jodkalium gelöst in 10 *cc* Wasser hinzu, mischt durch, wartet 10 Minuten, fügt etwa 3 *cc* Stärkelösung hinzu und titrirt das frei gewordene Jod mittelst $^1/_{10}$-Normalthiosulfatlösung bis die blaue Farbe verschwindet und etwa durch 5 Minuten nicht wieder erscheint. Ein eventuelles späteres Wiederauftreten der blauen Farbe ist nicht zu berücksichtigen.

Aus der Gleichung:

$$2\,CuSO_4 + 4\,KJ = 2\,K_2SO_4 + Cu_2J_2 + J_2,$$

welche dem Verfahren zur Grundlage dient, folgt, dass für jeden Cubikcentimeter der $^1/_{10}$ Normal-Thiosulfatlösung, welche bis zum Verschwinden der blauen Farbe verbraucht wurde, 0,00635 *g* Kupfer in Rechnung zu bringen sind.

Sind die Lösungen richtig hergestellt, so werden 10 *cc* Kupferlösung 27,8 *cc* $^1/_{10}$-Normalthiosulfatlösung in Anspruch nehmen; demnach ist die Kupfermenge $= 27{,}8 \times 0{,}00635 = 0{,}1765$ *g*, was mit der berechneten Menge übereinstimmt.

Sollten statt 27,8 *cc* etwas mehr oder weniger von der Zehntel-Normalthiosulfatlösung verbraucht werden, so ist natürlich das entsprechende Volumen $= V$ an Stelle von 27,8 zu setzen.

Um nun eine Traubenzuckerbestimmung vorzunehmen, bringt man in ein Becherglas (von etwa 200 *cc* Inhalt) genau 10 *cc* von der Kupferlösung, 10 *cc* alkalische Seignettesalzlösung, etwa 30 *cc* Wasser, mischt durch, erhitzt bis zum Aufkochen auf einem Drahtnetze, lässt in die siedende Flüssigkeit mittelst einer Pipette 10 *cc* von einer höchstens 1 procentigen Zuckerlösung oder auch entsprechend verdünnten Zuckerharn einfliessen, und unterhält das Sieden einige Secunden; man lässt den Niederschlag etwas absetzen, filtrirt nachher durch ein kleines aus dichtem Filtrirpapier bestehendes Filter und wäscht mit etwa 80 *cc* Wasser den Niederschlag und das Filter gründlich aus.

Zu dem Filtrate, welches in einem Kolben von 200 *cc* aufgefangen wird, gibt man 2 *g* concentrirte Schwefelsäure, mischt gut durch, lässt erkalten, fügt circa 1 *g* Jodkalium, gelöst in 10 *cc* Wasser, hinzu, schüttelt durch, wartet 10 Minuten, gibt 3—4 *cc* Stärkelösung hinzu und titrirt mit der $^1/_{10}$-Normalthiosulfatlösung bis zum Verschwinden der blauen Farbe, was 5 Minuten anhalten muss. Es sei v die Anzahl der Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normalthiosulfatlösung, welche dazu verbraucht wurden. Es ist nun leicht einzusehen, dass das Product (27,8 — v) . 0,00635 gleich sein wird der Kupfermenge, welche durch den Zucker reducirt wurde.

Aus der Tabelle Allihn's entnimmt man die Zuckermenge, welche der gefundenen Kupfermenge entspricht. Ich will nun einige nach dieser Methode ausgeführte Bestimmungen mit genau abgewogenen Zuckermengen anführen:

10 *cc* Kupferlösung[1]) + 10 *cc* Seignettesalzlösung nahmen 27,9 *cc* $^1/_{10}$-Normalthiosulfatlösung in Anspruch.

Nach der Reduction verbrauchte Cubikcentimeter $^1/_{10}$ Normal-Thiosulfatlösung = v.	Reducirte Kupfermenge = (27,9 — v) . 0,00635	Zuckermenge nach der Tabelle Allihn's *g*	Angewandte Menge *g*	Differenz *g*
8,5	0,1232	0,0450	0,0453	0,0003
12,0	0,1016	0,0516	0,0521	0,0005
14,0	0,0882	0,0500	0,049	0,001
16,4	0,0730	0,0373	0,0366	0,0007

[1]) Die Kupferlösung wird bereitet indem man 34,64 *g* krystallisirtes Kupfersulfat in 500 *cc* Wasser löst. Die Seignettesalzlösung indem man 173 *g* Seignettesalz und 50 *g* Natriumhydroxyd in 500 *cc* Wasser löst.

Bestimmung des Milchzuckers in der Milch.

Vor allem muss man die Eiweisskörper abscheiden; ausserordentlich leicht und vollkommen gelingt dies mit dem Asaprolreagens, welches bereitet wird indem man 15 *g* Asaprol und 15 *g* krystallisirte (gepulverte) Citronensäure mit 500 *cc* destillirtem Wasser zusammenbringt und nach erfolgter Lösung filtrirt. Von diesem Reagens (welches sich ohne Veränderung unbegrenzte Zeit aufbewahren lässt) gibt man 15 *cc* in ein Messkölbchen von 100 *cc* Inhalt, fügt mittelst einer Pipette genau 10 *cc* Milch hinzu und schliesslich destillirtes Wasser bis zur Marke; man schüttelt kräftig durch, erwärmt bis etwa auf 60° und filtrirt.

Von dem Filtrate, welches wasserklar und vollständig eiweissfrei ist, gibt man genau 20 *cc* in ein Becherglas (von 200 *cc* Inhalt), fügt 10 *cc* Kupferlösung, 10 *cc* alkalische Seignettesalzlösung und etwa 30 *cc* Wasser hinzu, mischt und lässt nun 6 Minuten lang kochen.

Darauf lässt man den Niederschlag etwas absetzen, filtrirt noch heiss, wäscht das Filter und verfährt mit dem Filtrate genau wie früher beim Traubenzucker. Aus der Formel $(27{,}9 - v) . 0{,}00635$ berechnet sich die durch den Milchzucker reducirte Kupfermenge und aus der Tabelle Soxhlet's entnimmt man die entsprechende Milchzuckermenge, welche unserem Verfahren zu Folge in 2 *cc* der untersuchten Milch enthalten ist.

(Sollte die gefundene Kupfermenge kleiner als 100 *mg* sein, so ist es hinreichend für je ein Milligramm Kupfer 0,725 *mg* Milchzucker in Rechnung zu bringen.)

Es ist selbstverständlich, dass man den Niederschlag auf dem Filter trocknen kann, um den Fettgehalt durch Extraction mit Aether zu bestimmen und, dass man ihn nachher auch zur Gesammtstickstoffbestimmung nach Kjeldahl verwerthen kann.

Diese Methode der Zuckerbestimmung in der Milch gibt Resultate, welche mit der gewichtsanalytischen vollständig übereinstimmen.

Zum Schlusse will ich noch bemerken, dass man zur Darstellung der Zehntel-Normalthiosulfatlösung sich der reinen krystallisirten Jodsäure, welche ich zu diesem Zwecke vorgeschlagen habe[1]), bedienen kann.

Zur Darstellung der Stärkelösung verwende ich gewöhnlich in den Apotheken käufliche Oblaten; man gibt in ein mit breitem Halse ver-

---

1) Diese Zeitschrift 35, 308.

sehenes Präparatenglas, oder auch in einen mit breitem Halse versehenen Kolben, ein Blatt einer Oblate von etwa 8 *cm* Seitenlänge, fügt etwa 40—50 *cc* destillirtes Wasser hinzu und schüttelt kräftig durch; man filtrirt und verwendet von dem wasserklaren Filtrate etwa 4—5 *cc*. Natürlich ist diese Lösung jeden Tag frisch zu bereiten, wozu man 2—3 Minuten Zeit braucht.

Versuche über die Zusammensetzung eines sauren Thoriumoxalates.

Von

Carl Glaser in Baltimore.

In dieser Zeitschrift **36**, 216 wurde die Vermuthung ausgesprochen, dass die Zusammensetzung des aus seiner Lösung in Ammoniumoxalat durch Salzsäure ausgeschiedenen Thoriumoxalates auf Grund der beobachteten Gewichtsdifferenzen vor und nach dem Glühen der Formel $Th H_2 (C_2 O_4)_3 + 2 H_2 O$ zu entsprechen scheine. Diese Formel würde genau der Zusammensetzung eines einfach sauren Oxalates ohne weitere Wasserbindung entsprechen. Behufs Begründung dieser Annahme wurden grössere Mengen des Salzes hergestellt und die folgenden Versuche unternommen.

Thorerde wurde durch Behandlung mit Schwefelsäure in Lösung gebracht und nach dem Filtriren durch Oxalsäure gefällt. Nach sorgfältigstem Auswaschen auf dem Filter wurde das Oxalat in stark überschüssiger Ammoniumoxalat-Lösung gekocht und gelöst. Nach dem Erkalten wurde von einer geringen Fällung abfiltrirt und darauf das Doppelsalz durch Salzsäure zerlegt. Um festzustellen, ob die Temperatur der Lösung von Einfluss auf die Zusammensetzung der Fällung sei, wurde

	nahezu siedend,	lauwarm,	kalt gefällt.

Es wurden gefunden:

	No. 1	No. 2	No. 3
$Th O_2$	50,98 %	50,98 %	51,77 %,
	50,96 „	50,92 „	

No. 4. Ferner wurde das Präcipitat längere Zeit in Gegenwart von Salzsäure auf Siedetemperatur gehalten.

Es wurden gefunden $Th O_2$ 52,59 %.



Nachdem No. 1 und 2 im Wassertrockenschrank zu constantem Gewicht getrocknet waren, verloren sie beim Trocknen zwischen 113° und 115° noch 0,46 % an Gewicht. No. 3 war nur bis zu constantem Gewicht bei 100° C. getrocknet. — Die Unterschiede sind offenbar nicht kurzweg erklärbar. Indessen dürften sich in 3 und 4 beträchtliche Mengen des normalen Salzes mit 59,496 % Thorerde gebildet haben.

Die Bestimmung der Oxalsäure und des Wassers geschah durch Verbrennungen in Gegenwart von Kupferoxyd auf übliche Weise. Da ein Gasometer nicht zur Verfügung stand, wurde durch blinde Verbrennung der Einfluss etwaiger Verunreinigungen der Laboratoriumsluft festgestellt und in Abzug gebracht. Es ergab sich als Correctur für eine 3/4 stündige Verbrennung eine Gewichtsdifferenz für das Wasserabsorptionsrohr von 0,0063 *g* und eine solche für die Natronkalkröhren von 0,0090 *g*.

Verbrennung der Fällung No. 2.

Ausgewogen:		Gefunden:	
Oxalat	ThO_2	H_2O	CO_2
0,2979 *g*	0,1517 *g*	0,0559 *g*	0,1280 *g*
		ab 0,0063 *g* Correctur,	ab 0,0090 *g* Correctur
		0,0496 *g*	0,1190 *g* =
			C_2O_3 0,09736 *g*.

Verbrennung der Fällung No. 3.

Ausgewogen:		Gefunden:	
Oxalat	ThO_2	H_2O	CO_2
0,4727 *g*	0,2448 *g*	0,0797 *g*	0,1988 *g*
		ab 0,0063 *g* Correctur,	ab 0,0090 *g* Correctur
		0,0734 *g*	0,1898 *g*
			= C_2O_3 0,1533 *g*

Hieraus ergeben sich folgende Berechnungen.

No. 2.

Gefunden:		Auf moleculare Verhältnisse umgerechnet	oder	
ThO_2	0,1517 *g*	264,4	ThO_2	264,4
C_2O_3	0,0973 „	169,5	$H_2C_2O_4$	211,9
H_2O	0,0496 „	86,4	H_2O	44,0
	0,2986 *g* (0,2979)	520,3 (519,2)		520,3 × n

Berechnet für	Berechnet für
$^1/_5$ ($Th_5 H_4 (C_2 O_4)_{12} + 21 H_2 O$)	$^1/_2$ ($Th_2 H_2 (C_2 O_4)_5 + 7 H_2 O$)
also n = 5	also n = 2
520,0	516,4.

No. 3.

Gefunden:		Auf moleculare Verhältnisse umgerechnet		oder
$Th O_2$	0,2448 *g*	264,4	$Th O_2$	264,4
$C_2 O_3$	0,1533 „	165,6	$H_2 C_2 O_4$	209,0
$H_2 O$	0,0734 „	79,3	$H_2 O$	37,9
	0,4715 *g* (4727)	509,3 (510,5)		509,3 × n
	Berechnet für n = 5		Berechnet für n = 2	
	509,2		507,4	

Das Salz von einem Moleculargewicht von 534,4 × n, wie in dem früheren Bericht beschrieben, konnte in dieser Reihe nicht isolirt werden. Diese Beobachtung bestätigt die Vermuthung, dass ein einheitliches Product nicht vorlag, sondern Gemenge von neutralem und saurem Oxalat. Ich konnte die Versuche nicht fortsetzen, um zu ermitteln, unter welchen Bedingungen sich das Oxalat vom Moleculargewicht 534,4 × n rein abscheidet. Indessen zeigen obige Versuche, dass die seiner Zeit für wahrscheinlich gehaltene Formel nicht zutrifft.

Berechnet man sich aus No. 1 und 2 den Procentgehalt von $Th (C_2 O_4) + 2 H_2 O$, so findet man 14,77 %, also reines saures Oxalat 85,23 %.

Von diesen 14,77 % sind $Th O_2$ 8,78 %, $H_2 C_2 O_4$ 5,99 %. Abgezogen von den durch Analyse gefundenen

50,96 %	$Th O_2$	verbleiben	42,18 %
40,72 „	$H_2 C_2 O_4$	„	34,73 „
		und $H_2 O$	8,32 „
			85,23 %

	Auf 100 Theile berechnet —	oder auf moleculare Verhältnisse
$Th O_2$	49,49	264,4
$H_2 C_2 O_4$	40,75	217,7
$H_2 O$	9,76	52,1
	100,00	534,2 × n

Berechnet für	Berechnet für
$^1/_5\,(Th_5\,H_4\,(C_2\,O_4)_{12} + 25\,H_2\,O)$	$^1/_2\,(Th_2\,H_2\,(C_2\,O_4)_5 + 9\,H_2\,O)$
$n = 5$	$n = 2$
534,4	534,4

Obgleich die Resultate der Versuche die erste Formel als die richtigere anzeigen, neige ich mich doch zur Annahme der zweiten, da die unvermeidliche Correctur keine absoluten Resultate ergeben hat.

Wenn diese letztere Formel die richtige ist, haben wir ein halbsaures Oxalat, in welchem noch beträchtliche Mengen Wasser (9 Molecüle) enthalten sind, die bei 115 ° C. nicht ausgetrieben werden.

Baltimore, 1897.

Eine kleine Spritzflasche.

Von

Jos. Loczka.

Es kommt in chemischen Laboratorien täglich vor, dass Niederschläge mit den verschiedensten Flüssigkeiten ausgewaschen oder auf dem Filter gelöst werden sollen. Es ist sehr umständlich für jede dieser Flüssigkeiten eine Spritzflasche in Bereitschaft zu halten oder eine und dieselbe Spritzflasche, je nach Bedarf, für eine andere Flüssigkeit zu reinigen und auszuwaschen. Ich construirte nach dem Muster bekannter Tropfgläser aus einer Eprouvette eine obigen Zwecken sehr entsprechende Spritzflasche, von welcher man sich eine grössere Anzahl verschafft oder selbst anfertigt und in einem Eprouvetten-Stativ aufstellt. Das kleine Geräth hat sich während jahrelanger Benutzung sehr gut bewährt.

Die Benutzung des Geräthes ist zwar selbstredend, ich halte es aber für zweckmässig hinsichtlich der Handhabung desselben Einiges beizufügen. Zur Veranschaulichung dient Figur 1. Das Anfüllen geschieht dadurch, dass man die Spitze b in die Flüssigkeit steckt und bei a entweder mit dem Mund oder mit einer Pumpe saugt, bis die Flüssigkeit bis c gestiegen ist. Muss die Flüssigkeit in dem Geräth aufgekocht werden, so ist es rathsam dass die Oeffnung a nicht dem Körper zugekehrt sei, denn beim plötzlichen Aufwallen tritt die Flüssigkeit öfters bei a heraus und bespritzt den Arbeitenden. Neigt man

das Gefäss, so tritt die Flüssigkeit tropfenweise bei b heraus. Bläst man in geneigter Stellung des Geräthes bei a hinein, so kann auch ein Strahl auf den Niederschlag geführt werden. Hat man eine genügende Menge Flüssigkeit herausgespritzt, so lässt man mit dem Blasen allmählich nach und bringt die Spritzflasche, a noch immer im Mund haltend,

Fig. 1.



in die verticale Lage, bis die Flüssigkeit d nicht mehr absperrt; ohne diese Vorsicht könnte bei unvorsichtigem Blasen und raschem Aufhören die Flüssigkeit in Folge des Druckes in den Mund treten. Bei e und f werden abgeschliffene Kappen aufgesetzt. Es können Fälle vorkommen, wo man die Menge der verbrauchten Waschflüssigkeit kennen muss,

dieser Anforderung kann dadurch entsprochen werden, dass das Gefäss von g bis c in Cubikcentimeter getheilt wird.

Soll das Gefäss ausgewaschen werden, so bläst man bei a mit der Spritzflasche einige Cubikcentimeter Wasser hinein, schwenkt in horizontaler Lage gut um und lässt das Wasser bei b ausfliessen, diese Manipulation wiederholt man einigemal.[1])

Budapest (Museum).

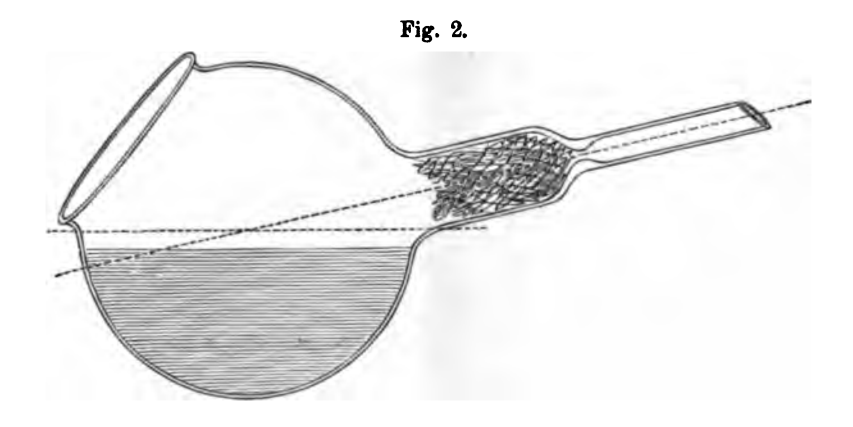
Abdampftrichter.

Von

Dr. S. Bošnjaković.

In meinem Laboratorium wird bei verschiedenen Bestimmungen der in Figur 2 und 3 abgebildete Abdampftrichter mit Vortheil

Fig. 2.



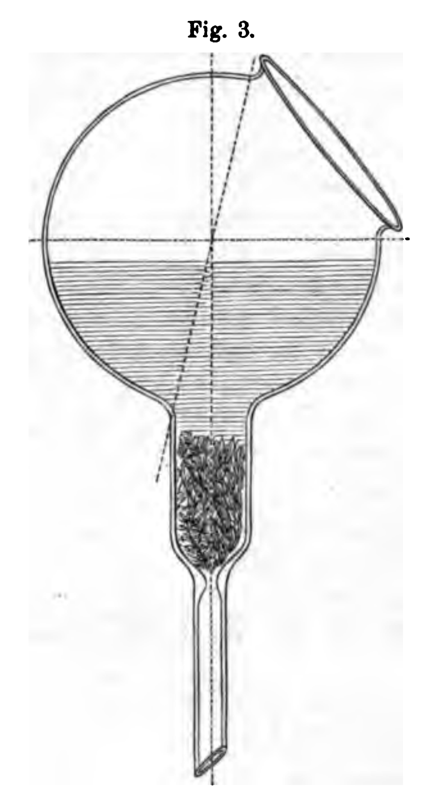
verwendet, und zwar wo man einen direct gefällten Niederschlag oder einen Abdampfrückstand durch Asbest oder Glaswolle zu filtriren und zu wägen hat. Es entfällt die oft mit Umständen verbundene Uebertragung des Niederschlages, beziehungsweise Rückstandes, aus einem Gefäss in den Trichter.

[1]) Dieses Gefäss verfertigt Dr. Karl Kiss „Glastechnisches Laboratorium" in Budapest, Eszterházy-Gasse No. 1.

Alles Uebrige ist aus den beiden Figuren ersichtlich.

Figur 2 zeigt den Apparat in seiner Verwendung als Abdampfschale, in Figur 3 befindet er sich als Tricher im Gebrauch.

Fig. 3.



Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium Fresenius zu Wiesbaden.

Zur Bestimmung des Chroms in Chromeisenlegirungen.

Von

H. Fresenius und **H. Bayerlein.**

Vor einiger Zeit hatten wir in einer Chromeisenlegirung den Gehalt an Chrom quantitativ zu bestimmen.

Die sehr harte Legirung war uns in Form schwarzgrauer rundlicher Körner eingesandt, welche vor dem Pulvern im Achatmörser im Diamantmörser zerkleinert werden mussten.

Durch Behandeln mit verschiedenen Lösungsmitteln wurde gefunden, dass concentrirte Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,19 die Legirung bis auf einen kleinen Theil leicht auflöste. Wir hielten es deshalb für vortheilhafter, die Chromeisenlegirung soweit wie möglich in Lösung zu bringen und in der erhaltenen Lösung das Chrom zu bestimmen, als die von J. Spüller und A. Brenner[1]) empfohlene Methode anzuwenden, bei der die Chromeisenlegirung von vornherein mit Natriumsuperoxyd geschmolzen wird, da das Schmelzen mit so grossen Mengen von Natriumsuperoxyd doch recht misslich ist.

Den kleinen, in Salzsäure unlöslichen Rückstand haben wir allerdings durch Schmelzen mit Natriumsuperoxyd aufgeschlossen.

Zur Trennung des Chroms von Eisen in unserer Lösung bedienten wir uns dann ebenfalls des Natriumsuperoxyds nach Maassgabe der Vorschläge von J. Clark[2]) und von O. Kassner[3]).

Wir erhielten dabei sehr gute Resultate und glauben deshalb manchem Leser der Zeitschrift einen Dienst zu erweisen, wenn wir den von uns eingeschlagenen Weg der Untersuchung und die erhaltenen Resultate hier mittheilen, zumal da in den Referaten über die citirten Abhandlungen von Clark und von Kassner Beleganalysen nicht mitgetheilt sind.

Wir brachten eine abgewogene Menge des feinen Pulvers in einen Kolben von 300 *cc* Inhalt und versetzten mit 50 *cc* concentrirter Salzsäure.

Um beim Auflösen Verluste in Folge der lebhaften Wasserstoffentwicklung zu vermeiden, wurde die Oeffnung des Kolbens durch einen Trichter mit enger Röhre verschlossen und, anfangs in der Kälte, später unter gelindem Erwärmen, so lange digerirt, bis keine Gasentwicklung mehr stattfand.

Der Kolbeninhalt wurde hierauf in eine Schale gespült und die Lösung zur Abscheidung etwa vorhandener Kieselsäure und zur Entfernung des Säureüberschusses zur Trockne verdampft.

---

1) Chemiker-Zeitung **21**, 3; vergl. dieses Heft S. 41.

2) Journal of the chemical Society **63**, 1079; diese Zeitschrift **34**, 593,

3) Archiv der Pharmacie **232**, 226; diese Zeitschrift **34**, 595.

Der Rückstand wurde mit einigen Cubikcentimetern verdünnter Salzsäure befeuchtet, etwas erwärmt, um das Eisen vollständig klar zu lösen, die Lösung mit Wasser verdünnt und filtrirt.

Der vollkommen ausgewaschene, geringe schwärzliche Rückstand wurde mit dem Filter in einen Silbertigel gebracht und nach dem Veraschen des Filters mit Natriumsuperoxyd geschmolzen. Die Schmelze wurde mit Wasser gelöst, und die gelb gefärbte Lösung filtrirt.

Der auf dem Filter bleibende schwarze Rückstand wurde mit verdünnter Salpetersäure behandelt, worin er sich bei gelindem Erwärmen vollkommen löste.

Nach Ausfällung des Silbers aus dieser Lösung mit Salzsäure wurde filtrirt, das Filtrat eingedampft, der Rückstand mit wenig Salzsäure und Wasser aufgenommen, die Lösung mit Natriumsuperoxyd in mässigem Ueberschuss versetzt und einige Zeit in der Wärme digerirt.

Die von dem geringen Eisenniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit war farblos, enthielt also kein Chrom; um etwa bei dem Eisen doch noch vorhandenes Chrom nicht zu übersehen, wurde der braune Eisenniederschlag mit kohlensaurem Natron und etwas chlorsaurem Kali geschmolzen, und die Schmelze in Wasser gelöst. Der in Wasser unlösliche Rückstand wurde abfiltrirt; das Filtrat war vollkommen farblos, Chrom also hier nicht mehr vorhanden.

Die Wasserlösung der Schmelze des beim Lösen der Legirung in Salzsäure gebliebenen Rückstandes wurde mit der von Kieselsäure und Säureüberschuss befreiten Hauptlösung von Chrom und Eisen vereinigt und in einem circa 500 *cc* fassenden Kolben mit so viel Natriumsuperoxyd versetzt, dass sicher ein Ueberschuss desselben vorhanden war.

Unter oft wiederholtem gründlichem Umschütteln wurde so lange unter gelindem Erwärmen digerirt, bis die Gasentwicklung nachliess. Hierauf wurde der Eisenniederschlag abfiltrirt, mit heissem Wasser vollkommen ausgewaschen, in Salzsäure gelöst, das Filter ausgewaschen, Filtrat und Waschwasser eingedampft, der Rückstand wieder mit etwas Salzsäure aufgenommen, die Lösung mit Wasser verdünnt, und die Behandlung mit Natriumsuperoxyd wie oben angegeben wiederholt. Nach dem Filtriren und Auswaschen des Eisenniederschlages wurde derselbe getrocknet und mit kohlensaurem Natron und etwas Salpeter geschmolzen, um etwa noch vorhandenes Chrom aufzufinden. Bei allen Versuchen war die Lösung der Schmelze des nach zweimaliger Behandlung mit Natriumsuperoxyd erhaltenen Eisenniederschlages farblos.

Um dem Einwande zu begegnen, dass bei dem Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Salpeter bei Anwesenheit von relativ viel Eisen neben wenig Chrom letzteres der Entdeckung entgehen könne, wurde der beim Lösen der Schmelze in Wasser gebliebene Rückstand nach dem Auswaschen in Salzsäure gelöst, die Lösung vom Säure-Ueberschuss befreit und nun nochmals mit Natriumsuperoxyd digerirt. Die vom Eisenniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit war vollkommen farblos, so dass man berechtigt ist den Eisenniederschlag nach zweimaliger Abscheidung mit Natriumsuperoxyd als chromfrei zu betrachten.

Um das Chrom, welches sich nun alles als chromsaures Alkali in Lösung befand, aus derselben abzuscheiden, wurden die mit den Waschwassern vereinigten alkalischen Filtrate der beiden Natriumsuperoxydbehandlungen durch Eindampfen stark concentrirt, dann in einen Kolben gebracht, mit Salzsäure vorsichtig angesäuert und mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt.

Es bildete sich die bekannte blaue Chromverbindung (Chromheptoxyd), die beim Erwärmen die grüne Farbe des Chromoxyds annahm. Nachdem durch längeres Kochen alles Wasserstoffsuperoxyd zerstört war, wurde die salzsaure Lösung zur Trockne verdampft, um die aus den Glasgefässen durch die heissen alkalischen Flüssigkeiten aufgenommene Kieselsäure abzuscheiden. Der trockne Eindampfrückstand wurde zu diesem Ende mit Salzsäure und Wasser behandelt, die Kieselsäure abfiltrirt, Filtrat und Waschwasser in einer Platinschale aufgefangen und nun in bekannter Weise das Chrom durch Kochen mit Ammon abgeschieden. Der getrocknete und geglühte Chromoxyd-Niederschlag wurde gewogen.

Um die in demselben etwa vorhandenen Verunreinigungen, insbesondere Thonerde, zu bestimmen, wurde das gewogene Chromoxyd mit kohlensaurem Natron unter Zusatz von salpetersaurem Kali geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst und mit Ammon und etwas kohlensaurem Ammon versetzt, wobei stets ein geringer gelblichbrauner, chromhaltiger Niederschlag erhalten wurde. Derselbe wurde nochmals mit kohlensaurem Natron und etwas Salpeter geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst, die Lösung mit Ammon und etwas kohlensaurem Ammon versetzt und einige Zeit in der Wärme stehen gelassen. Die abgeschiedenen geringen Flöckchen wurden abfiltrirt, gewogen und von der gefundenen Menge Chromoxyd abgezogen. Bei der Prüfung erwiesen sich dieselben frei von Chrom.

Bei zwei nach der beschriebenen Methode durchgeführten Bestimmungen des Chroms wurden folgende Resultate erhalten:

Angewandte Substanz g	Gewogen Chromoxyd g	Verunreinigungen des Chromoxyds g	Reines Chromoxyd g	Procente Chrom in der Substanz
0,3050	0,1158	0,0017	0,1141	25,67
0,2478	0,0936	0,0018	0,0918	25,42

Die bei einer Analyse zur Controle ausgeführte Bestimmung des Eisens ergab 74 % Fe. Durch Schwefelwasserstoff fällbare Metalle waren in der untersuchten Legirung nicht vorhanden, dagegen geringe Mengen Kieselsäure, sowie Kohlenstoff.

Wie aus dem Mitgetheilten hervorgeht, lässt sich die qualitative Trennung von Eisen, Chrom und Thonerde mittelst Natriumsuperoxyds leicht durchführen.

Man löst zu diesem Zwecke z. B. einen Eisenoxydhydrat, Thonerde und Chromoxyd enthaltenden Ammonniederschlag in Salzsäure, versetzt die vom Ueberschuss der Säure befreite Lösung mit Natriumsuperoxyd, erwärmt einige Zeit, filtrirt den Eisenniederschlag ab, kocht das bei Gegenwart von Chrom gelb gefärbte Filtrat zur Zersetzung des Natriumsuperoxyds, säuert dann mit Salzsäure an und prüft mit Ammon auf Thonerde.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Schranz.

Eine neue Bestimmung der Masse eines Cubikdecimeters destillirten und luftfreien Wassers im Zustande seiner grössten Dichte hat J. Macé de Lépinay[1]) ausgeführt. Ich verweise hinsichtlich der Methode auf das Original und gebe nachstehend das erhaltene Resultat nebst den von anderen Autoren erzielten Werthen.

[1]) Journal de phys. (3) **5**, 477; durch Zeitschrift f. Instrumentenkunde **16**, 341.

	Macé de Lépinay	999,959 *g*
1799:	Lefevre-Gineau und Fabbroni	1000,000 „
	Corrigirt von Broch zwischen . . . 999,910 u.	999,880 „
	„ „ Mendelejeff	999,960 „
1798—1821:	Schuckburg und Kater	1000,480 „
1825:	Berzelius, Svanberg, Ackermann . . .	1000,296 „
1834:	Stampfer	999,653 „
1841:	Kupffer	999,989 „
	Corrigirt von Mendelejeff	999,850 „
1890:	Chaney	1000,004 „
	Corrigirt von Mendelejeff	999,841 „

Die Einwirkung des elektrischen Stromes auf Silicate untersuchte Mayençon [1]). Der Verfasser constatirte hierbei, dass selbst die unlöslichsten Silicate zerlegt werden, wobei sich lösliche Kieselsäure an der positiven Elektrode, die übrigen Elemente an der negativen Elektrode abscheiden. Die Substanz wird pulverförmig mit Wasser zu einem Brei eingerührt und der Elektrolyse unterworfen. Da die Verwendung des elektrischen Stromes nach dieser Richtung hin noch nicht genügend geprüft ist, so dürfte sich vielleicht bei fortgesetzten Versuchen eine bequeme Methode zur Aufschliessung von Silicaten ausarbeiten lassen.

Ueber das Verhalten einiger Salze beim Trocknen und beim Verweilen in feuchter Atmosphäre hat F. W. Smither [2]) Versuche angestellt.

Es handelte sich dabei um die Auswahl eines geeigneten Absorptionsmittels für Wasser zur Herstellung eines Hygrometers. Lithiumchlorid, Calciumchlorid und -nitrat, Magnesiumchlorid und -nitrat wurden in genau gewogenen Mengen bei 97—98° C. getrocknet. Der Verfasser constatirte hierbei, dass Lithiumchlorid nach 30stündigem Trocknen wasserfrei war, die Calciumsalze dagegen nicht und die Magnesiumsalze hatten schon einen Theil ihrer Säure verloren ohne wasserfrei zu sein.

Die Versuche mit den genannten Salzen in feuchter Atmosphäre wurden in der Weise ausgeführt, dass die Substanz, um ihr eine möglichst grosse Fläche zu geben und um die sich bildenden Lösungen auf-

1) Industrie minerale; durch Berg- u. Hüttenmännische Ztg. **55**, 333.
2) American chemical Journal **19**, 227.

saugen zu lassen, auf ein Stück Lampendocht ausgebreitet, in ein geeignetes Gefäss gebracht und von Zeit zu Zeit gewogen wurde. Nach 12 wöchentlichem Stehen hatte Lithiumchlorid etwa die 16 fache Menge seines Gewichts an Feuchtigkeit aufgenommen, während die übrigen Salze bedeutend weniger in der gleichen Zeit absorbirten.

Hinsichtlich der einzelnen Versuche und ebenso hinsichtlich der molecularen Verhältnisse zwischen Substanz und Wasser nach den einzelnen Wägungen muss ich auf das Original verweisen.

Ueber ein Thermometer für sehr niedrige Temperaturen und über die Wärmeausdehnung des Petroläthers berichtet F. Kohlrausch [1]. Bei Versuchen, ein Thermometer für den oben genannten Zweck herzustellen, hat sich gezeigt, dass man als Füllung nur Petroläther benutzen kann. Bei — 190° (Verflüssigungstemperatur für Luft) wird derselbe auch zähe und muss man das Thermometer in solchen Fällen recht langsam einsenken, um die Flüssigkeit zusammen zu halten.

Ueber die fortdauernde Veränderung des Glases und die Aenderung des Nullpunktes der Quecksilberthermometer hat L. Marchis [2]) Versuche mit Krystallglasthermometern angestellt. Der Verfasser ging dabei von einer Temperatur von 60° aus, die in einem passenden Bade constant gehalten wurde, und brachte die Versuchsthermometer aus dem Bade plötzlich in höhere Temperaturen, dann wieder zurück und so fort.

Hinsichtlich der Einzelheiten der Versuchsergebnisse verweise ich auf das Original.

Vergleichung der Schmelzpunktswerthe der Seger'schen Kegel mit den Angaben des Le Chatelier'schen Pyrometers, hat Hecht [3]) ausgeführt und gefunden, dass man mit Hülfe des genannten Instrumentes ein genaueres Bild bezüglich der in keramischen Oefen herrschenden Temperaturen erhält wie früher.

Nachstehende Tabelle gibt die berechneten Werthe aus einigen Versuchen unter der Annahme, dass zwischen Kegel Nr. 022 und 010 immer für jeden folgenden Kegel eine um 30 Grad höhere, bei den übrigen für jeden folgenden Kegel eine um 20 Grad höhere Temperatur zum Schmelzen nöthig ist.

---

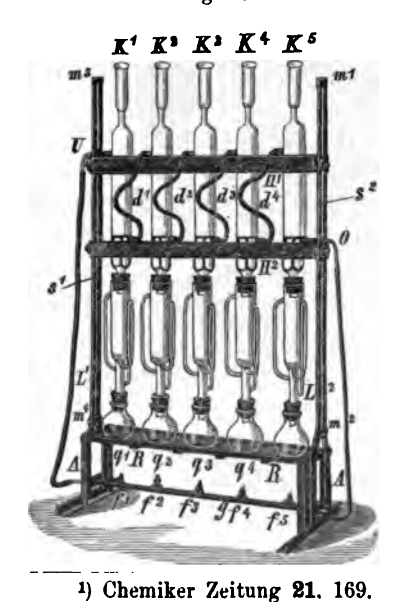
[1] Annalen der Physik u. Chemie [N. F.] **60**, 463; vom Verfasser eingesandt.

[2] Comptes rendus **123**, 799.

[3] Thonindustriezeitung 1896, No. 18 u. 19; durch Dingler's polyt. Journ. **77**, 288.

Kegel-Nr.	Grad C.	Kegel-Nr.	Grad C.	Kegel-Nr.	Grad C.
022	590	02	1110	18	1490
021	620	01	1130	19	1510
020	650	1	1150	20	1530
019	680	2	1170	21	1550
018	710	3	1190	22	1570
017	740	4	1210	23	1590
016	770	5	1230	24	1610
015	800	6	1250	25	1630
014	830	7	1270	26	1650
013	860	8	1290	27	1670
012	890	9	1310	28	1690
011	920	10	1330	29	1710
010	950	11	1350	30	1730
09	970	12	1370	31	1750
08	990	13	1400	32	1770
07	1010	14	1410	33	1790
06	1030	15	1430	34	1810
05	1050	16	1450	35	1830
04	1070	17	1470	36	1850
03	1090				

Fig. 4.



Einen Extractionsapparat für fünf Extractionen auf einmal, beschreibt T. Günther[1]). In Fig. 4 ist die Vorrichtung abgebildet.[2]) Das eiserne Fussgestell A besitzt, zur Erhöhung der Stabilität des Ganzen, zwei längere Querstäbe, auf denen es aufgenietet ist, und einen Rahmen R aus Winkeleisen, der durch Querstäbe q^1, q^2, q^3, q^4 verstärkt ist und zum Auflegen von Asbest oder Drahtnetz, bezw. zum Aufsetzen der Extractionskölbchen dient. An das Fussgestell angenietet, erheben sich zu beiden Seiten die 90 *cm* hohen Eisentheile L^1 und L^2. Dieselben sind ihrer ganzen Höhe nach mit einem

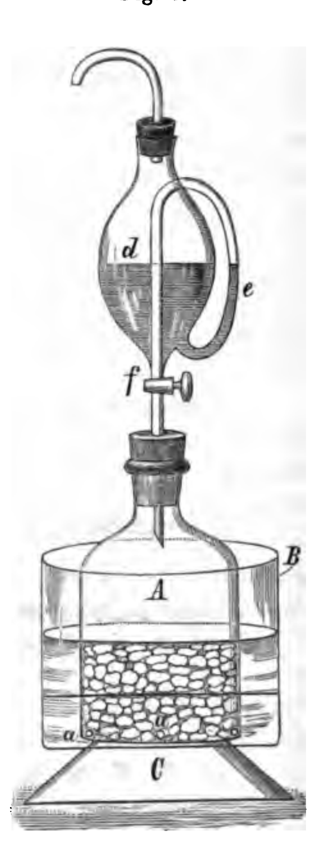
1) Chemiker Zeitung **21**, 169.

2) Extractionsapparate für mehrere gleichzeitig auszuführende Extractionen sind schon früher mehrfach construirt worden, so besonders von A. Emmerling und von H. Fresenius. W. S.

Schlitz versehen, so dass die Querleisten H^1 und H^2, beim Oeffnen der seitlichen Schrauben, bequem auf und ab geschoben werden können. Die Querleisten sind aus Holz und bestehen aus zwei zusammen verschraubbaren Hälften, sind mit fünf Bohrungen versehen und dienen zum Festhalten der Kühler. Die zum Anheizen dienenden Brenner f_1—f_5 sind auf einem gemeinsamen, unter dem oben erwähnten Rahmen R liegenden Gasrohr g montirt. Auf den Rahmen kann auch sehr gut ein Wasserbad gesetzt werden, in dem die Kölbchen dann erhitzt werden können.

Einen allgemein verwendbaren Gasentwicklungsapparat hat F. Völler[1]) construirt. Die in Fig. 5 abgebildete Vorrichtung ist sehr einfach und besteht aus einem oben offenen cylindrischen Gefässe B zur Aufnahme der Säure. Der untere Theil ist so eingeschnürt, dass ein conischer Fuss C entsteht. In diesem Gefässe steht eine cylindrische Flasche A mit einigen nahe dem Boden befindlichen Löchern a, durch welche die Säure zu dem festen Körper, wie Schwefeleisen, Zink, Marmor etc., gelangen, respective wieder zurückfliessen kann.

Fig. 5.



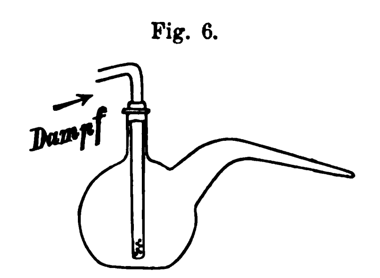
Durch eine nicht abgebildete, an A angebrachte einfache Vorrichtung lässt sich vermeiden, dass, auch bei geschlossenem Hahn f, nachträglich entwickelte kleine Gasmengen durch a und B entweichen.

A ist oben mit einem einfachen durchbohrten Gummistopfen geschlossen, der das zur Waschflasche d führende Hahnrohr e trägt.

Ein neuer Kolben zur schnellen Destillation mit gespannten Wasserdämpfen, den Josef Ziegler[2]) be-

[1]) Chemiker Zeitung **20**, 306.
[2]) Chemiker Zeitung **21**, 96.

Fig. 6.



schreibt, wird durch Fig. 6 veranschaulicht, aus welcher die Construction ohne Weiteres ersichtlich ist. Die Destillationen sollen sich leicht und ohne Ueberspritzen etc. ausführen lassen. Der Kolben ist aus dickwandigem, gut gekühltem Glase herzustellen.

Unter der Bezeichnung Intensiv-Rührer beschreibt die Firma C. Gerhardt [1]) in Bonn ein Instrumentchen, das aus einem mit einer Turbine, oder sonstigen Vorrichtung zur Erzeugung rotirender Bewegung, verbundenen Glasstab besteht, an dessen Ende sich zwei an starken Platin-Iridiumdrähten befestigte hohle Glasklöppel befinden. Der Rührer kann in jede Kochflasche eingehängt werden, die herabhängenden Glasklöppel erhalten beim Einsenken in eine Flüssigkeit eine horizontale Lage. Die Wirksamkeit des Rührers soll vorzüglich sein; von besonderem Vortheil ist er dann, wenn das Flüssigkeitsniveau ein niedriges ist, wenn die Flüssigkeit breiig wird, wenn eine lebhafte Bewegung der Flüssigkeiten nöthig ist und wenn Emulsionen hergestellt werden sollen.

Die häufig zu Schmelz- und Färbeversuchen dienenden Porzellanbecher hat L. Paul [2]) modificirt. Dieselben haben die Form eines Bechers beibehalten, der jedoch mit einem Griff versehen ist und auch einen Ansatz besitzt, um das Einsetzen in einen Ring etc. zu ermöglichen. Ein zu dem Becher gehörender Helm mit zwei Tuben macht das Gefäss auch zur Verwendung als Destillations- und Sublimationsapparat geeignet.

Neue Laboratoriumsapparate beschreibt die Firma Peters und Rost [3]). Von denselben ist zuerst zu erwähnen ein sogenannter Rückfluss-Destillator nach Fresenius-Offenbach. Der Apparat besteht aus einem auf das Siedegefäss aufzusetzenden, von dem Kühlwasser durchströmten Mantelgefäss mit innerer Kühlschlange. Er hat nahe dem Boden ein unter der Kühlschlange endendes Hahnrohr, welches, wenn es geöffnet ist, der condensirten Flüssigkeit das Austreten aus

---

1) Circular der Firma.

2) Zeitschrift f, angew. Chemie 1896, S. 619.

3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1896, S. 485.

dem Apparate gestattet. Ist der Hahn geschlossen, so fliesst die condensirte Flüssigkeit in das mit dem Kühler verbundene Gefäss zurück.

Der Rückflussdestillator leistet gute Dienste bei Extractionen von Fett etc., der angewandte Aether kann direct wiedergewonnen werden [1]).

Ein verbesserter Extractionsapparat nach Fresenius-Offenbach soll ein einfacher, billiger und wenig zerbrechlicher Ersatz des Soxhletschen Extractionsapparates sein. Der eigentliche Extractionsapparat ist ein ganz einfaches, cylindrisches Gefässchen mit zwei Oesen an seinem oberen Rande und einem am Boden angeschmolzenen Heberröhrchen. Das Gefässchen kann entweder direct in ein im Halse mit einer Einschnürung versehenes Kölbchen oder in ein gleichfalls mit Einschnürung versehenes, auf den Siedekolben aufzusetzendes Rohr auf eine durchlochte Glasplatte gestellt werden.

Ein Schüttelapparat von Peters & Rost ist hauptsächlich zur Durchschüttelung von Thomasmehl, respective zur Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in demselben hergestellt, kann aber auch für andere Zwecke benutzt werden.

An einer horizontalen Welle sind rechtwinklig drei Arme angebracht, die unter einander Winkel von 60^0 bilden. Jeder Arm ist Iförmig gestaltet und kann auf beiden Seiten der Achse eine Flasche aufnehmen, die in üblicher Weise durch Einspannen befestigt wird. Wird die Welle in Drehung versetzt, so werden die Flaschen jedesmal gestürzt. Da das ganze System in Folge der gegenseitigen Neigung der Arme ausbalancirt ist, so wird schon durch einen leisen Anstoss Rotation bewirkt.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Weber

Zur Bestimmung des Chroms in Ferrochrom und Chromstahl haben J. Spüller und S. Kalman [2]) seiner Zeit eine Methode veröffentlicht, welche von J. Spüller und A. Brenner [3]) weiter bearbeitet und in folgender Weise modificirt worden ist.

1) Vergl. diese Zeitschrift **23**, 53; **24**, 50, 80, 202; **26**, 346.

2) Diese Zeitschrift **34**, 72.

3) Chemiker-Zeitung **21**, 3.

Bei der Analyse des Ferrochroms werden 0,35 *g* der sehr fein gepulverten Probe in einer halbkugelförmigen Silberschale mit 2 *g* möglichst trockenen, gepulverten Aetznatrons mittelst eines Silberspatels innigst gemischt und mit 4 *g* Natriumsuperoxyd überschichtet. Schale sammt Inhalt wird nun mit ziemlich starkem Brenner erhitzt, bis die Probe zu schmelzen anfängt, worauf man den Brenner rasch zur Seite stellt. In Folge der Reactionswärme beginnt jetzt fast der ganze Inhalt der Schale allmählich zu schmelzen, wobei man mit Hülfe des Spatels die noch festen Theile des Natriumsuperoxydes mit der schmelzenden Probe vorsichtig mischt, so dass die ganze Masse in Fluss geräth. Sobald die erste Reaction vorüber ist, wird die Probe wieder mit ziemlich starker Flamme erhitzt. Nach 10 Minuten gibt man unter Umrühren vorsichtig 5 *g* Natriumsuperoxyd hinzu und steigert die Temperatur, bis die Masse vollständig dünnflüssig wird. Werden nach Verlauf von 30 Minuten dann nochmals 5 *g* Natriumsuperoxyd eingetragen, so ist nach weiteren 20 Minuten die Oxydation vollständig beendet und die Substanz vollkommen aufgeschlossen. Es werden nun abermals 5 *g* Natriumsuperoxyd in die Schmelze eingetragen und mittelst des Spatels verrührt; hierauf dreht man sofort den Brenner ab. Dieser letzte Zusatz von Natriumsuperoxyd hat ausschliesslich den Zweck bei dem nachfolgenden Auslaugen der Schmelze eine rasche Lösung derselben zu bewirken. Es ist vortheilhaft, die erstarrende Schmelze mittelst des Spatels auf den Wandungen der Schale möglichst auszubreiten.

Zum Auslaugen wird eine geräumige, halbkugelförmige Porzellanschale in einer der Grösse der Silberschale entsprechenden Höhe mit kaltem Wasser gefüllt. Die auf 80—90° C. abgekühlte Silberschale wird mit ihrer unteren Fläche zunächst vorsichtig mit der Oberfläche des Wassers in Berührung gebracht und dadurch ein theilweises Ablösen der Schmelze von der Wand der Schale bewirkt. Sodann lässt man durch entsprechendes Neigen der Schale etwas Wasser zu dem Inhalte derselben zufliessen und senkt dann die Schale ganz in das Wasser ein. Es tritt sofort eine sehr lebhafte Zersetzung des überschüssigen Natriumsuperoxydes ein, aus welchem Grunde die Porzellanschale mit einem Uhrglase bedeckt zu halten ist. Das Auslaugen, welches früher mindestens eine Stunde in Anspruch genommen hat, ist nach 1—2 Minuten beendet.

Sollte die ausgelaugte Schmelze, welche im Allgemeinen nach dem Absitzen gelb gefärbt ist, durch noch nicht zersetztes mangansaures oder

übermangansaures Natron grün oder roth gefärbt sein, so reducirt man diese durch Eintragen von etwas Natriumsuperoxyd. Hierauf wird in die erhitzte Lösung eine halbe Stunde lang ein starker Strom von Kohlensäure eingeleitet, nach dem Erkalten auf 1 *l* gebracht und filtrirt. Von dem Filtrate verwendet man 250 *cc* zur Bestimmung der Chromsäure nach der Methode von Schwarz[1]. Es kommt mitunter vor, dass die Lösung der Schmelze noch durch Spuren von mangansaurem Natron, die sich auch durch wiederholtes Eintragen von Natriumsuperoxyd nicht zersetzen lassen, schwach grün erscheint. In diesem Falle hilft man sich in der Weise, dass man in die Lösung der Schmelze vor dem Einleiten von Kohlensäure einige Cubikcentimeter einer starken Chamaeleonlösung bringt und auf's Neue durch entsprechende Mengen von Natriumsuperoxyd reducirt.

Bei der Analyse des Chromstahls werden 2 *g* der zu untersuchenden Probe in 20 *cc* concentrirter Salzsäure in einer Porzellanschale unter Erwärmen gelöst; hierauf versetzt man mit 10 *cc* Schwefelsäure (1 Volum H_2SO_4, 1 Volum H_2O), dampft die Lösung ein und raucht die überschüssige Schwefelsäure ab. Der Rückstand wird in einer halbkugelförmigen Silberschale mit 2 *g* gepulvertem, möglichst trockenem Aetznatron gemischt, mit 5 *g* Natriumsuperoxyd überschichtet und mit kleiner Flamme erhitzt, bis die Umsetzung der Sulfate erfolgt ist, und die Substanz theilweise zusammenbackt. Unter stärkerem Erhitzen und wiederholtem Eintragen von Natriumsuperoxyd wird dann im Wesentlichen in gleicher Weise weiter verfahren wie bei dem Ferrochrom, die Lösung der Schmelze schliesslich jedoch nur auf 500 *cc* gebracht. Es empfiehlt sich bei Chromstahlen mit geringem Chromgehalt die Bestimmung der Chromsäure nach der Methode von K. Zulkowsky[2] auszuführen. Man versetzt hierbei 250 *cc* des Filtrats in einem hohen und engen Becherglase mit 10 *cc* einer 10 procentigen Jodkaliumlösung und hierauf, bei thunlichst bedecktem Glase, vorsichtig mit Salzsäure von 1,12 specifischem Gewicht bis zur sauren Reaction. Gleichzeitig nimmt man 20 *cc* einer Kaliumbichromatlösung, die 0,9833 *g* $K_2Cr_2O_7$ auf 1 *l* enthält, verdünnt auf etwa 250 *cc*, versetzt mit 10 *cc* obiger Jodkaliumlösung und säuert mit Salzsäure an. Beide Proben werden 15 Minuten im Dunklen stehen gelassen und alsdann mit Natriumthiosulfatlösung

---

1) R. Fresenius, quant. Anal., 6. Aufl., Bd. I, S. 381.

2) Diese Zeitschrift 8, 74.

($4,96\,g$ $Na_2S_2O_3 + 5$ aq. in $1\,l$) unter Zufügen von Stärkekleister titrirt.

Zum Nachweis und zur Bestimmung des Perchlorats im Chilisalpeter. Nach B. Sjollema[1]) lässt sich das Perchlorat im Chilisalpeter am leichtesten und sichersten nach der folgenden Methode nachweisen:

Man löst $20\,g$ Chilisalpeter in $20\,cc$ Wasser, fügt unter Abkühlen allmählich $15\,cc$ concentrirte Schwefelsäure hinzu und behandelt die stark saure Flüssigkeit zur Reduction der Salpetersäure mit Schwefelwasserstoff. In dem nach dem Abfiltriren des Schwefels erhaltenen Filtrate entsteht bei Anwesenheit einer genügenden Menge von Perchlorat auf Zusatz einer Lösung von Rubidiumchlorid ein krystallinischer Niederschlag. Statt Rubidiumchlorid kann auch Kaliumacetat angewandt werden, doch ist die Reaction dann weniger empfindlich. Um den Beweis zu liefern, dass diese Krystalle aus Perchlorat bestehen, wird der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, mit wenig Wasser und mit verdünntem Alkohol ausgewaschen. Die von Chloriden vollkommen befreiten Krystalle werden dann auf einem Platinblech, unter Zusatz von wenig Natriumnitrat oder Natriumcarbonat geglüht, wobei sich das Perchlorat unter Bildung von Chlorid zersetzt. — Man kann sich auch durch mikroskopische Untersuchung überzeugen, dass der Niederschlag aus Rubidium-, beziehungsweise Kaliumperchlorat besteht.

Statt nach dieser Methode kann das Perchlorat auch durch Destillation der oben erwähnten, mit Schwefelsäure versetzten Lösung nachgewiesen werden. Im Anfang destillirt die Salpetersäure über und nachher ein Theil der Ueberchlorsäure zusammen mit Schwefelsäure. Am Ende der Destillation wird die Farbe der siedenden Flüssigkeit gelb, und es tritt ein sehr starker Geruch nach Chloroxyden in Folge der Zersetzung der Ueberchlorsäure auf. Im Destillate kann die Ueberchlorsäure entweder direct, oder nach vorhergegangener Fällung der Schwefelsäure durch Baryumcarbonat, mit Rubidiumchlorid niedergeschlagen werden.

Auch nach der Methode von F. A. Gooch und D. A. Kreider[2]) ist von Sjollema Perchlorat in Proben von Chilisalpeter nachgewiesen worden. Nach dieser Methode wird das Nitrat mit Manganchlorür und Salzsäure zersetzt und der Ueberschuss des Mangans mit kohlensaurem

[1]) Chemiker-Zeitung **20**, 1002.
[2]) Zeitschrift f. anorg. Chemie **7**, 13.

Natron entfernt. In der nitratfreien Masse wird durch Schmelzen mit Chlorzink und Einwirken des entwickelten Chlors auf Kaliumjodid das Perchlorat nachgewiesen.

Zur quantitativen Bestimmung des Perchlorats wurden im Chilisalpeter direct und nach dem Glühen desselben Chlorbestimmungen ausgeführt und aus der Differenz die Menge des Perchlorats berechnet Bei Ausführung eines Versuchs werden 10 *g* Chilisalpeter in einer Platinschale ungefähr 2 Stunden lang über einem guten Teclu-Brenner erhitzt, während über die Schale in einer Entfernung von etwa $^1/_2$ *cm* ein Platindeckel aufgehängt ist, damit durch Spritzen keine Verluste eintreten können. Wegen der grossen Neigung der Schmelzmasse an den Rändern der Schale emporzukriechen, ist es erwünscht, sich besonderer Platingefässe von der Form eines Erlenmeyer'schen Kolbens zu bedienen. Es ist ferner empfehlenswerth, die Bestimmung, wegen der ungleichmässigen Vertheilung der Verunreinigungen des Chilisalpeters, in der Weise auszuführen, dass 100*g* in Wasser zu 500*cc* gelöst werden; von dieser Lösung werden dann 50*cc* zur directen Chlorbestimmung benutzt und weitere 50*cc* eingedampft, getrocknet, geglüht und wieder in Wasser gelöst. Die Titrirungen müssen nach Volhard vorgenommen werden. Der Verflüchtigung von Chlor, welche beim Erhitzen von Perchlorat eintritt, wird durch die Anwesenheit von Natriumnitrat oder Natriumcarbonat vorgebeugt.

Chlorate, deren gleichzeitige Gegenwart die Anwendung der vorstehenden Methode zur Bestimmung des Perchlorats ausschliessen würde, konnten von dem Verfasser in keiner der von ihm untersuchten Proben Chilisalpeter nachgewiesen werden.

Erck[1]) empfiehlt zum Nachweis des Perchlorats im Salpeter das folgende Verfahren:

Man löst 100*g* Salpeter mit einem Gehalt von etwa 0,3 % Chlornatrium in 80*cc* Wasser, versetzt mit 7 *cc* Salpetersäure von 1,4 specifischem Gewicht, erwärmt, setzt dann 8*cc* Alkohol von 92° Tralles hinzu und kocht etwa 5 Minuten. Unter Entwicklung von nitrosen und aldehydartig riechenden Dämpfen wird hierdurch alles Chlor der vorhandenen Chloride und der in der Regel nur spurenweise vorhandenen Chlorate verflüchtigt, so dass sich bei einer Prüfung mit Silbernitrat keine Reaction mehr ergibt. Man übersättigt nun mit chlorfreiem Natriumcarbonat oder Natrium-

---

[1]) Chemiker-Zeitung **21**, 10.

bicarbonat, spült den Inhalt aus der benutzten Porzellanschale in eine Platinschale dampft zur Trockne und glüht. Der Glührückstand wird mit heissem Wasser aufgenommen und die Lösung, nach dem Ansäuern mit Salpetersäure, mit Silbernitrat versetzt. Eine hierbei sich bildende Trübung lässt die Anwesenheit von Perchlorat im Chilisalpeter erkennen.

Der Zusatz von Salpetersäure und Alkohol hat sich nach dem Chloridgehalte des Salpeters zu richten. Bemerkt man, dass, nachdem die Entwicklung der braunen Dämpfe aufgehört hat, die Flüssigkeit noch mit Silbernitrat reagirt, so muss noch weiter Salpetersäure und Alkohol zugesetzt werden.

Das beschriebene Verfahren ist auch bei quantitativen Versuchen leicht verwendbar.

F. Winteler[1]) hält diese Methode nicht für einwandfrei, da ein nicht zu vermeidender Chlorverlust geringe Mengen von Perchlorat leicht übersehen lässt. Zunächst kann sich ein Theil des unveränderten Perchlorats, sowie entstandenes Chlorid beim Glühen verflüchtigen. Weiter haben F. A. Gooch und D. A. Kreider[2]) gefunden, dass beim Erhitzen eines Gemisches von Chloriden und Perchloraten auf höhere Temperatur durch den Sauerstoff des sich zersetzenden Perchlorats Chlor in Freiheit gesetzt wird und entweicht. Dieser Fall tritt ein, nachdem ein Theil des Perchlorats zersetzt ist und das gebildete Chlorid auf noch unveränderte Substanz einwirken kann. Ferner können die auftretenden Stickoxyde einen Verlust an Chlor bewirken, indem durch dieselben nach A. Anden und J. Fowler[3]) Perchlorate, wenn auch schwer, so doch bereits bei gewöhnlichem Drucke zersetzt werden.

Auch bei der von A. Hellich[4]) zum Nachweis des Perchlorats vorgeschlagenen Methode, welche auf der Reduction desselben beim Schmelzen mit Pyrolusit beruht, kann eine Verflüchtigung von Chlor stattfinden.

Winteler beschreibt nun ein einfaches Verfahren zur genauen Bestimmung der Perchlorate, welches auch zum Nachweis derselben im Salpeter geeignet erscheint. Dasselbe beruht auf der Beobachtung, dass rauchende Salpetersäure über 200° C., beziehungsweise die entstehenden

---

1) Chemiker-Zeitung **21**, 75.

2) American Journal of Science **48**, 38.

3) Chem. News **72**, 163.

4) Chemiker-Zeitung **18**, 485.

Zersetzungsproducte, im Druckrohre Ueberchlorsäure quantitativ reduciren. In gleicher Weise wird die Chlorsäure umgesetzt, doch lässt sich die letztere aus Gemischen von Chloraten und Perchloraten leicht durch Eindampfen mit concentrirter Salzsäure entfernen. Bei den Versuchen des Verfassers wurde das Kaliumperchlorat (etwa 0,3*g*) in fester Form in das Rohr gegeben, etwas mehr als die theoretisch zur Fällung des Chlors nöthige Menge Silbernitrat zugesetzt, 10*cc* rauchende Salpetersäure eingegossen und nach dem Zuschmelzen etwa 5 Stunden auf ungefähr 230° C. erhitzt.

Kaliumchlorat wurde auf dieselbe Weise behandelt, nur musste hier die Substanz, zur Vermeidung. der vorzeitigen Berührung mit Salpetersäure, im Glasröhrchen zugegeben werden.

Nach den mitgetheilten Beleganalysen stimmte das gefundene Chlorsilber mit der berechneten Menge stets sehr gut überein.

Zur Bestimmung des Perchlorats im Salpeter verfährt man in gleicher Weise unter Anwendung von 10*g* Substanz.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

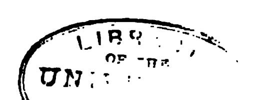
P. Dobriner.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Zum Nachweis der Aldehyde und Phenole bedienen sich Barbet und Jandrier[1]) der Farbenerscheinungen, die bei der Condensation obiger Verbindungen bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure auftreten.[2]) Zur Ausführung der Reaction bringt man einige Centigramme eines Phenols in ein Reagensglas und fügt 2 *cc* absoluten Alkohol, den betreffenden Aldehyd in Spuren enthaltend, hinzu. Man lässt nun längs der Wandungen des Reagensrohres 1 *cc* concentrirte Schwefelsäure zufliessen und beobachtet die Farbenerscheinung an der Berührungsstelle der Flüssigkeiten und nach dem Vermengen derselben.

Mit einer 0,001 procentigen Lösung von Acroleïn und unter Anwendung des gewöhnlichen Phenols, der Carbolsäure, erscheint die Säureschicht gelb, die alkoholische violett gefärbt. Nach dem Umschütteln

1) Ann. de Chimie analyt. **17**, 325; durch The Analyst **21**, 295.
2) Vergl. auch diese Zeitschrift **28**, 249.



verschwindet die Gelbfärbung und es tritt eine bleibende Heliotropfärbung auf. Diese Reaction ist für die Identificirung von Carbolsäure, respective Acroleïn charakteristisch.

Formaldehyd liefert mit Carbolsäure keine Farbenreaction und lässt sich hierdurch von Acroleïn unterscheiden.

Mit Gallussäure gibt der letztere Aldehyd keine Färbung, während bei Anwendung von Formaldehyd die untere Schicht gelb, die obere schön blau gefärbt wird. Beim Vermischen gehen beide Färbungen rasch in Grün über. Ist die Lösung nur 0,001 procentig, so geht die Mischprobe von Heliotrop in Lachsroth über. Bei einer 0,01 procentigen Lösung wird die Mischfarbe nach wenigen Minuten schmutzig grün.

β-Naphtol ist ein äusserst empfindliches Reagens auf Acetaldehyd, 0,000052 *g* sind noch nachweisbar; mit Benzaldehyd liefert es eine charakteristische Rothfärbung. α-Naphtol gibt mit Furfurol Violettroth. Als allgemeine Reagentien auf Aldehyde gelten Hydrochinon und Phlorogluein; ersteres liefert orangegelbe, letzteres gelbe Färbungen.

In einer Tabelle haben die Verfasser die Reactionen für eine Anzahl von Aldehyden und Phenolen zusammengestellt. Ich begnüge mich mit dem Hinweis auf dieselbe.

Farbenreactionen der Aldehyde und Ketone mit Nitroprussidnatrium hat Béla von Bitto[1]) unter Vermittlung von Nitroprussidnatrium beobachtet, deren Auftreten von dem Vorhandensein der Atomgruppen CH_n CHO, respective CH_n CO, abhängig erschien.

G. Denigès ist in einer späteren Arbeit[2]) und ohne Kenntniss der oben erwähnten Publication zu gleichen Resultaten gelangt. Denigès[3]) weist nunmehr darauf hin, dass bei der directen Verbindung des Atomcomplexes CH_n CO mit OH, OR, OM, NH_2 oder Cl die Farbenreactionen trotzdem nicht auftreten.[4]) So liefern Essigsäure und ihre Derivate mit Nitroprussidnatrium keine Färbungen.

Auf die übrigen Angaben des Verfassers betreffend die Wahrung seiner Priorität kann ich nur hinweisen.

---

[1]) Diese Zeitschrift **32**, 347.

[2]) Die Anwendung der Legal'schen Reaction bei den die Carboxylgruppe enthaltenden Verbindungen. Bull. de la Soc. chim de Paris [3. Sér] **15**, 1058.

[3]) Bull de la Soc. chim. de Paris [3. Sér.]. **17**, 381.

[4]) v. Bitto hat in der erwähnten Arbeit nur Aldehyde, Ketone und Ketonsäuren in den Kreis seiner Versuche gezogen.

Zur Abscheidung der in Pflanzen vorkommenden Säuren, wie Weinstein-, Citronen-, Aepfelsäure etc., bedient sich L. Lindet[1]) der Schwerlöslichkeit der sauren Chinin- und Cinchonin-Salze dieser Säuren in Methylalkohol.

Das saure citronensaure Chinin ist in Methylalkohol fast unlöslich. 100 Theile lösen 0,3 Theile des Salzes. Fügt man zu einer 2—2 $^1/_2$ procentigen Lösung der Citronensäure in Methylalkohol Chinin, so löst sich dasselbe auf, bald entsteht aber das unlösliche saure Chininsalz.[2]) Fügt man mehr Chinin hinzu, als zur Bildung des sauren Salzes genügt, so löst sich der Niederschlag zum Theil unter Bildung des neutralen Salzes, dessen Löslichkeit in Methylalkohol grösser ist (3,3 *g* in 100 *g* Methylalkohol).

Das saure äpfelsaure Chinin ist bei weitem löslicher in Methylalkohol (8,2 *g* in 100 *g*), von dem neutralen äpfelsauren Salze werden 8,0 *g* gelöst. Die Anwesenheit von Aepfelsäure beeinträchtigt die Fällung der Citronensäure. Beträgt die Menge der Aepfelsäure 25, 50, 100, respective 200 % der vorhandenen Citronensäure, so werden nur 99, 97, 94, respective 83 % der oben angeführten Menge an saurem citronensaurem Chinin gefunden.

Die oxalsauren Salze des Chinins bleiben unter den genannten Verhältnissen auch in Lösung. Bei der Ausfällung der Citronensäure üben sie eine noch stärkere Wirkung aus als die Aepfelsäure, 100 *g* Methylalkohol lösen 9,2 *g* des sauren und 8,2 *g* des neutralen Oxalats.

Der Niederschlag von saurem citronensaurem Chinin kann verwechselt werden mit den sauren Salzen der Weinstein- und Bernsteinsäure, die in Methylalkohol auch schwer löslich sind. 100 *g* Methylalkohol lösen 2,4 *g* des sauren Chininsalzes der Weinsteinsäure und 1,2 *g* des sauren bernsteinsauren Chinins.

Von den Salzen des Cinchonins ist das saure Salz der Aepfelsäure am schwerlöslichsten (2,5 *g* in 100 *g* Methylalkohol). Von dem entsprechenden citronensauren Salze werden schon 20,6 *g* von 100 *g* Methylalkohol gelöst. Die Salze der übrigen Säuren sind noch weit löslicher; sie krystallisiren erst aus sehr stark concentrirten Lösungen.

Die Anwesenheit der andern Säuren beeinträchtigt die Fällbarkeit des äpfelsauren Cinchonins stark. So z. B. verhindert die Anwesenheit

---

[1]) Comptes rendus **122**, 1135.

[2]) Man findet 93% der theoretischen Menge.

von Citronensäure in Mengen von 20, 50, respective 100 % der vorhandenen Aepfelsäure die Fällbarkeit von $^1/_{10}$, $^1/_2$ und sogar der Gesammtmenge des äpfelsauren Cinchoninsalzes.

Zur Abscheidung der organischen Säuren mittelst der Alkaloidsalze aus Pflanzensäften werden dieselben zunächst im Vacuum zur Syrupconsistenz eingedampft. Zur Entfernung etwa vorhandenen Weinsteins behandelt man mit Aether-Alkohol und fällt aus dieser ätheralkoholischen Lösung etwa vorhandene freie Weinsteinsäure durch Zusatz von geringen Mengen Pottasche. Man fällt alsdann die übrigen Säuren mittelst Bleiessigs als Bleisalze, filtrirt dieselben und zersetzt sie durch Einleiten von Schwefelwasserstoff.

Die concentrirten Säuren werden in Methylalkohol gelöst. Einen aliquoten Theil der Lösung verdünnt man mit Methylalkohol, so dass die Lösung circa 2,5 % an Säuren enthält. Man fügt vorsichtig und allmählich gepulvertes Chinin hinzu, bis nach einigem Rühren die Masse von Krystallen ganz durchsetzt ist. Die Menge des Chinins soll höchstens 160—170 % der vorhandenen Citronensäure betragen.

Ein Ueberschuss an Chinin ist wegen der Löslichkeit des neutralen Salzes zu vermeiden. Hat man so die nöthige Menge Chinin gefunden, so fällt man den Rest der alkoholischen Lösung der Säuren mit der entsprechenden Chininmenge. Nach 24stündigem Stehen filtrirt man und prüft die Filtrate nach derselben Weise auf noch vorhandene Citronensäure.

Findet mit Chinin keine Fällung mehr statt, ist also Citronensäure nicht mehr vorhanden, so versucht man in einem andern aliquoten Theile der alkoholischen Lösung, möglichst concentrirt, die Fällung der Aepfelsäure mit Cinchonin. Die Menge desselben soll im Maximum 140 bis 150 % der vorhandenen Aepfelsäure betragen.

Sind beide Säuren zugegen und gibt Chinin keine weitere Fällung mehr, so kann man sofort Cinchonin zufügen. Die neutralen Chininsalze üben nur geringen Einfluss auf die Fällung des äpfelsauren Cinchonins aus.

Um aus den sauren Alkaloid-Salzen die freien Säuren zu erhalten, versetzt man deren wässerige Lösungen mit Ammoniak. Nach Filtration der Alkaloide fällt man die Säuren als Bleisalze mittelst Bleiessigs und zersetzt die Bleisalze mit Schwefelwasserstoff.

Man kann auch die Salze mit Barytwasser behandeln. Die ausgefällten Salze und Basen werden trocken mit Alkohol ausgezogen und die Baryumsalze der Säuren mit Schwefelsäure zersetzt.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

Bestimmung näherer Bestandtheile.

Ueber die Anwendung des Ebullioskops zur Bestimmung des Alkoholgehaltes in alkoholischen Flüssigkeiten, wie Wein, Bier etc., macht Fr. Freyer[1]) Mittheilungen. Der Verfasser weist darauf hin, dass die Bestimmung des Alkohols in Flüssigkeiten durch Feststellung ihres Siedepunktes zu unrichtigen Resultaten führt, sobald die alkoholischen Lösungen noch andere Stoffe, Extract, Salze etc., gelöst enthalten. Freyer konnte die Angabe von Thudichum und Dupré[2]) bestätigen, dass der Siedepunkt einer alkoholischen Flüssigkeit nicht eine Function des Alkoholgehaltes, sondern eine Function des Verhältnisses von Alkohol und Wasser ist, unter Berücksichtigung der geringen Erhöhung des Siedepunktes durch die gelösten festen Verbindungen.

Durch Anwendung des verbesserten Amagat'schen Instrumentes und unter Benutzung einer Correctionstabelle glaubt Freyer auch mittelst des Ebullioskops richtige Zahlen für den Alkoholgehalt zu erhalten. Durch Versuche mit Flüssigkeiten von verschiedenem Gehalt an Alkohol und Extract ist eine derartige Correctionstabelle zu ermitteln. Für das gebräuchlichste Malligand'sche Ebullioskop, das aber keine sehr genauen Ablesungen gestattet, hat der Verfasser eine entsprechende Correctionstabelle ausgearbeitet. Da Freyer auch eine solche für das Amagat'sche Instrument in Aussicht gestellt hat, so verzichte ich auf die Wiedergabe der Correctionstabelle, indem ich mich mit dem Hinweis auf die oben erwähnten Versuche begnüge.

Zur Bestimmung des Gerbstoffs. Auf eine Fehlerquelle bei der gewichtsanalytischen Methode der Gerbstoffbestimmung macht L. Maschke[3]) aufmerksam. Nach dieser Methode bestimmt man bekanntlich die Menge der in Wasser löslichen Bestandtheile eines Gerbmaterials vor und nach dem Behandeln mit Hautpulver. Mit dem angewandten Hautpulver wird unter gleichen Bedingungen ein blinder Versuch ausgeführt und

---

[1]) Zeitschrift für angewandte Chemie 1896, S. 654.
[2]) Origin, Nature and Varieties of Wine, S. 146.
[3]) Dingler's polytechn. Journal **302**, 46.

die Menge der in Lösung gegangenen Bestandtheile von den »Nichtgerbstoffen« in Abzug gebracht.

Maschke weist nun darauf hin, dass die in Wasser löslichen Bestandtheile eines Hautpulvers bei der Analyse von Gerbmaterialien, also bei Gegenwart von gerbenden Substanzen, zum grössten Theile mit gefällt werden und nicht in Lösung bleiben. Unter Berücksichtigung des blinden Versuchs findet man daher die Menge der »Nichtgerbstoffe« zu niedrig und die der Gerbstoffe zu hoch. Diese Beziehungen machen sich hauptsächlich bei Anwendung eines schlechten Hautpulvers geltend. Maschke führte eine Reihe vergleichender Bestimmungen unter Anwendung eines guten und eines schlechten Hautpulvers aus. Der Hautfactor für 50 *cc* destillirtes Wasser für das gute Hautpulver betrug 0,039, der für das schlechte 0,1725. Die absoluten Differenzen in der Gerbstoffbestimmung betrugen bis zu 14 %, um welchen Betrag der Gehalt bei Anwendung des schlechten Hautpulvers zu hoch gefunden wurde.

Aehnliche Beziehungen machen sich auch bei der Gerbstoffbestimmung nach Löwenthal-Schröder geltend.

Maschke empfiehlt deshalb einerseits einheitliche Vereinbarungen über die Analyse der Gerbmaterialien, andererseits einheitliche Bezugsquelle für das auzuwendende gute Hautpulver.

Ueber den Einfluss verschiedener Temperaturen bei der Auslaugung von Gerbmaterialien haben Parker und Procter[1]) einen interessanten Beitrag geliefert. Die Verfasser extrahirten die üblichen Gerbmaterialien bei Temperaturen, die zwischen 15 und 100° C. lagen und um je 10° C. differirten, und bestimmten in den erhaltenen Extracten den Gerbstoffgehalt.

Wie aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich ist, ergab sich hierbei das merkwürdige Resultat, dass manche Gerbmaterialien schon bei Temperaturen, die weit unter 100° lagen, vollkommen ausgelaugt wurden, und dass im Gegentheil eine Extraction bei einer höheren Temperatur einen schädlichen Einfluss ausübt, indem hierbei nicht unbeträchtliche Mengen an Gerbstoff zersetzt werden. Bei der Extraction von Gerbmaterialien wird man daher die hier gemachten Erfahrungen berücksichtigen müssen.

---

1) Journ. Soc. Chem. Ind. 1895, S. 635; durch Dingler's polytechn. Journal **301**, 238. Vergl. auch diese Zeitschrift **10**, 32 und **35**, 604.

In der Tabelle ist derjenige Gerbstoffgehalt, welcher bei den verschiedenen Temperaturen als höchster gefunden wurde = 100 gesetzt, die übrigen Befunde sind in Procenten dieser höchsten Zahl ausgedrückt.

Auslaugungs-temperatur °C.	Gerbstoffgehalt der Lösungen in Procenten der stärksten Lösung							
	Eichen-rinde	Myro-balanen	Valonea-Trillo	Valonea (ganze Früchte)	Natal-Mimosa	Sumach	Que-bracho-holz	Mangrove-rinde
15 . . .	61,5	79,2	70,5	64,4	66,3	70,0	35,2	61,6
15 bis 30 . . .	70,8	83,6	74,4	72,4	90,6	86,7	46,5	76,3
30 „ 40 . . .	83,3	89,7	85,9	84,4	94,1	91,1	54,4	82,5
40 „ 50 . . .	85,4	93,1	90,8	94,0	94,4	99,0	69,6	87,7
50 „ 60 . . .	88,5	96,4	100,0	99,2	95,0	100,0	76,0	96,2
60 „ 70 . . .	94,8	96,7	98,7	100,0	98,4	93,6	80,2	94,7
70 „ 80 . . .	95,8	96,9	99,2	98,4	100,0	88,7	88,0	96,7
80 „ 90 . . .	100,0	97,5	94,4	96,0	96,3	83,3	100,0	100,0
90 „ 100 . . .	100,0	100,0	93,6	94,4	94,1	81,8	89,9	65,7
1/2 Stunde gekocht	94,8	98,3	90,5	90,4	91,9	74,9	—	—

In ähnlicher Weise hat Eitner[1]) das Verhalten verschiedener Gerbstoffe bei der Extraction unter Dampfdruck geprüft. Die Gerbmaterialien wurden während zwei Stunden im Autoklaven belassen. Die Extraction fand statt bei normalem Druck (Temperatur 100°), bei 2 Atmosphären Ueberdruck (Temperatur 120,5°), bei 4 Atmosphären Ueberdruck (Temperatur 143°) und bei 6 Atmosphären Ueberdruck (Temperatur 158°).[2]) In den erhaltenen Lösungen wurden die Menge des Extractes (auf Trockensubstanz bezogen) und der Gehalt an Gerbstoff und Nichtgerbstoff bestimmt. Die unten angeführte Tabelle spricht für sich selbst. Im Allgemeinen wächst mit steigendem Drucke die Menge des Extractes um ein Geringes, dagegen vermindert sich der Gerbstoffgehalt während die Menge der Nichtgerbstoffe steigt.

---

1) Der Gerber 1895, S. 145; durch Dingler's polytechn. Journal **301**, 238.

2) Pässler (Dingler's polytechn. Journal **301**, 239) weist darauf hin, dass die Beziehungen zwischen Druck und Temperatur nicht richtig angegeben seien. So entspricht einem Ueberdruck von 2 Atmosphären nicht eine Temperatur von 120,5° sondern eine von 133,9°. Es scheint, als ob eine Verwechslung zwischen Gsammtdruck und Ueberdruck stattgefunden habe.

	A				B				C			
	Extract Ueberdruck in Atmosphären				Gerbende Substanzen Ueberdruck in Atmosphären				Nichtgerbstoffe Ueberdruck in Atmosphären			
	0	2	4	6	0	2	4	6	0	2	4	6
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Fichtenrinde (junge)	29,06	32,76	31,54	30,72	16,24	12,92	8,58	6,49	12,82	19,82	22,96	24,23
Eichenrinde . . .	22,14	23,79	23,88	24,04	11,07	7,99	5,62	3,22	13,07	15,80	13,26	20,82
Cajotarinde . . .	40,54	41,41	33,14	26,38	21,75	21,45	11,41	2,27	18,79	20,00	21,73	24,11
Mimosarinde . . .	42,10	45,00	43,52	41,33	31,61	30,75	29,98	26,60	10,49	13,54	14,25	14,73
Hemlockrinde . .	13,70	14,07	13,73	12,70	9,30	8,34	4,50	2,13	4,40	5,73	8,20	11,60
Weidenrinde . . .	9,16	14,95	17,49	19,39	4,80	3,16	1,59	1,59	6,00	10,15	15,90	17,80
Myrobalanen . . .	41,73	44,19	45,98	44,12	25,02	23,02	14,52	12,49	16,72	21,17	31,46	31,63
Algarobilla . . .	68,62	63,06	49,25	48,85	36,44	24,04	8,37	8,47	32,18	39,04	40,88	40,38
Dividivi	69,40	64,72	55,90	46,56	45,12	33,14	18,08	14,93	24,28	31,58	37,26	31,63
Valonea	49,23	50,70	47,79	41,45	29,97	27,28	24,78	18,92	19,26	23,42	23.41	22,53
Knoppern	45,23	43,87	41,43	35,90	29,32	27,08	23,78	17,73	15,92	16,78	17,65	18,25
Sumach	43,38	52,33	51,10	47,48	22,85	22,70	11,27	8,87	20,53	29,63	39,83	39,61
Eichenholz . . .	9,76	10,96	23,60	24,81	6,44	6,50	5,52	2,57	3,32	4,46	18,08	22,34
Quebrachoholz . .	23,91	24,38	25,39	26,23	21,05	21,50	18,42	13,60	2,86	2,88	6,96	12,63
Tannin	100,12	100,59	100,16	92,79	94,76	85,55	63,49	39,14	5,46	15,04	36,67	53,65

Maschke[1]) hat den Einfluss hoher Kältegrade auf Quebrachoholzextract und Eichenholzextract studirt. Der Gerbstoffgehalt änderte sich nicht, wenn die Extracte mehrere Tage lang bei Temperaturen von — 10° bis — 11° aufbewahrt waren. Bei einer Temperatur von — 17° fand dagegen schon Zersetzung statt, indem die Menge des Gerbstoffs abnahm und die des Nichtgerbstoffs zunahm. Maschke gedenkt seine Versuche auch auf die übrigen Gerbmaterialien auszudehnen.

IV. Specielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie und Landwirthschaft bezügliche.

Von

L. Grünhut.

Zur Untersuchung von Wurst auf künstliche Färbung empfiehlt Petsch[2]), insbesondere zum Nachweis von Cochenille, das zerkleinerte Object in der Kälte mit alkoholischem Ammoniak auszuziehen, falls sich nicht bereits beim Behandeln mit Amylalkohol oder mit Glycerin[3]) Verdachtsmomente ergeben haben.

Ed. Spaeth[4]) fand, in Uebereinstimmung mit einer älteren Beobachtung von O. Schweissinger[5]), dass bei thatsächlich vorhandener künstlicher Färbung von Wurst zuweilen sämmtliche der eben angeführten Verfahren versagen und dass sich der Nachweis dann nur auf mikroskopischem Wege erbringen lässt. Dieser erscheint sonach als der sicherste und einfachste. Man sucht zunächst makroskopisch einzelne Fleischstückchen aus, die sich durch ihre lebhafte Farbe auszeichnen, und betrachtet sie unter dem Mikroskop. War die Farbe eine künstliche, so erscheint ein Theil der Gewebe wunderschön roth durchfärbt,

---

1) Kampffmeyer'sche Gerberzeitung 1895, No. 15; durch Dingler's polytechn. Journal **301**, 239.

2) Zeitschrift f. Veterinärkunde **6**; durch Zeitschrift f Fleisch- und Milchhygiene **4**, 112.

3) Vergl. Klinger u. Bujard, diese Zeitschrift **31**, 100.

4) Pharm. Centralhalle **37**, 743.

5) Vergl. diese Zeitschrift **26**, 99.

während das Gewebe des frischen Fleisches, wie auch des gebeizten und geräucherten, eine gelbliche bis gelblichgraue Farbe zeigt.[1])

Maté (Paraguaythee) wird aus den jungen, reich belaubten Zweigen von Ilex paraguayensis gewonnen. Dieselben werden getrocknet und gedörrt, dann werden die Blätter abgestreift und entweder in unverändertem oder in gestampftem pulverigem Zustand in den Handel gebracht.

Nach B. Alexander Katz[2]) wird in Deutschland theilweise ein minderwerthiges Product in den Handel gebracht, das zerstampfte Stengel in Mengen bis zu 26 % neben der feinpulverigen Blättersubstanz enthält. Die Stengel enthalten kein Caffeïn.

Der Verfasser theilt auch vollständige Analysen von Maté mit. Reine Originalblätterwaare enthielt 1,15 % Caffeïn.

Zur quantitativen Bestimmung der salpetrigen Säure in der Luft füllt G. Defren[3]) Flaschen von 8 bis 9 *l* Inhalt durch Aspiration mit der zu prüfenden Luft, verschliesst sie gut mit Gummistopfen und bringt sie so in das Laboratorium. Dort bringt er in jede Flasche 100 *cc* mehrfach destillirtes, von Nitriten völlig freies Wasser, verstopft wieder und lässt 24 Stunden unter wiederholtem Umschütteln stehen. Dann bestimmt man den Nitritgehalt colorimetrisch mit Hülfe des Reagens von Griess[4]). Doppelversuche geben gute Uebereinstimmung. In der Luft eines Zimmers, das während der vorhergehenden Nacht nicht benutzt war, und in welchem keine Lampen brannten, fand der Verfasser früh morgens 0,014 Theile N_2O_3 in 10000 Theilen; in Räumen, in denen Leuchtgas brannte und in denen sich Menschen aufhielten, fand er bis zu 0,070 Theilen.[5])

Analyse von Leuchtgas. Zur Bestimmung von Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure drückt J. T. Sheard[6]) 500 *cc* Leuchtgas durch 4 hinter einander geschaltete Absorptionsröhren deren erste 20 *cc* $^1/_{20}$ Normal-Schwefelsäure, deren zweite 30 *cc* 10-procentige Kupfersulfatlösung, deren dritte und vierte 30 *cc*, beziehungsweise

[1]) Vergl. auch G. Marpmann, diese Zeitschrift **34**, 757.

[2]) Centralbl. f. Nahrungsmittelchemie 1896; durch Pharm. Centralhalle **37**, 748.

[3]) Chemical News **74**, 240.

[4]) Vergleiche diese Zeitschrift **18**, 597 und **33**, 222.

[5]) Vergleiche auch diese Zeitschrift **36**, 337.

[6]) Journal of gaslighting **47**, 893; durch Chemiker-Zeitung **19**, R. 141.

20 *cc*, $^1/_{10}$ normale Barythydratlösung enthält. Bei der Prüfung von Rohgas wird eine Röhre mit Baumwolle als Theerfilter vorgeschaltet. Der Ammoniakgehalt des Gases wird bestimmt, indem man den Inhalt der ersten Röhre mit $^1/_{20}$ Normal-Ammoniak und Cochenille zurücktitrirt. Der Inhalt der zweiten Röhre wird filtrirt; Filtrat und Waschwasser werden mit Ammoniak und Methylorange auf Citronengelb austitrirt. Das Resultat entspricht der Schwefelsäuremenge, welche durch den Schwefelwasserstoff des Gases in Freiheit gesetzt wurde. Das Barytwasser aus der dritten und vierten Röhre wird (nach der Trennung vom ausgeschiedenen Baryumcarbonat) mit $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure zurückgemessen; man findet so den Kohlensäuregehalt.

W. A. Noyes und W. N. Blinks [1]) bestimmen den Gehalt des Leuchtgases an Benzol- (Toluol- etc.) Dämpfen mit Hülfe der Bunte'schen Gasbürette. [2]) 100 *cc* Gas werden in der Bürette in gewöhnlicher Weise abgemessen, dann lässt man 2—3 *cc* absoluten Alkohol als Absorptionsflüssigkeit eintreten. Die Zuführung des Alkohols geschieht entweder, wie üblich, von unten her, nachdem man etwas Wasser aus der Bürette ausfliessen liess, kann aber auch von oben (von dem Trichter aus) erfolgen. Nach erfolgter Absorption verdrängt man den Alkohol durch Wasser und liest das Volumen des Gases in bekannter Weise ab; die Verringerung desselben entspricht direct dem Gehalt an Benzol-, Toluol- etc. Dämpfen.

Zur Prüfung von Aceton auf Wasser soll man nach H. Schweitzer und E. Lungwitz [3]) 50 *cc* des zu untersuchenden Präparates mit 50 *cc* Petroläther vom Siedepunkt 40 bis 60° C. versetzen. Bei Gegenwart von Wasser bilden sich zwei Schichten, was nicht geschieht, wenn man chemisch reines Aceton derselben Behandlung unterwirft. Die Höhe der unteren Schicht gibt jedoch keinen Anhalt für die quantitative Bemessung der vorhandenen Wassermenge. Versetzt man z. B. 50 *cc* Aceton mit 2 *cc* Wasser, so erhält man eine untere Schicht von 5 bis 7 *cc*.

Analyse des Schwefelkieses. Manche amerikanischen Schwefelkiese enthalten Magnetkies ($Fe_7 S_8$) in wechselnden Mengen. In den Kiesöfen der Schwefelsäurefabriken lässt sich der in solcher Form vorhandene Schwefel nach E. F. Cone [4]) grösstentheils, ja vielleicht

[1]) Journal of the American chemical Society **16**, 697.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift **17**, 332

[3]) Chemiker-Zeitung **19**, 1384.

[4]) Journal of the American chemical Society **18**, 404.

überhaupt, nicht mit abrösten. Er muss daher zum Zweck einer rationellen Werthbestimmung des Erzes für sich bestimmt und von dem Gesammtschwefel abgezogen werden.

Cone will dies erreichen, indem er 13,74 *g* des Erzes, das zuvor durch ein 60-Maschen-Sieb getrieben ist, auf einem Bogen Glanzpapier ausbreitet und daraus mit Hülfe eines Hufeisenmagneten den Magnetkies ausliest. Durch leichtes Klopfen des Magneten entfernt man zunächst den mechanisch anhaftenden Schwefelkies und dann, nach Anlegung des Ankers, mit Hülfe einer Bürste den Magnetkies. Man wiederholt dieses Verfahren fünf oder sechs Mal, reibt den so ausgelesenen Antheil fein und bestimmt darin nach vorgängiger Oxydation mit Salpetersäure und Bromsalzsäure den Schwefel gewichtsanalytisch. Das Verfahren soll eine Genauigkeit von 0,2 % zulassen, wenn das Erz nicht feiner ist, als dass es durch das erwähnte 60-Maschen-Sieb hindurchgeht.

T. S. Gladding hatte früher [1]) vorgeschlagen bei Schwefelkiesanalysen die Fällung der Schwefelsäure durch tropfenweisen Zusatz von Chlorbaryumlösung vorzunehmen. G. Lunge [2]) hatte das für überflüssig erklärt. Gladding [3]) hebt demgegenüber nochmals hervor, dass auf Grund seiner wiederholten Versuche mit Ammonsulfatlösungen durch Zusatz des Chlorbaryums auf einmal Fehler entstünden, die bei der Schwefelkiesanalyse (unter Anwendung von 1 *g* Substanz) 0,50 bis 0,55 % Schwefel zu viel finden liessen. Von einer Compensation dieser Fehler, welche durch ein Mitniederreissen von überschüssigem Chlorbaryum in den Niederschlag entstehen, durch die Löslichkeit des Baryumsulfates in der sauren chlorammonhaltigen Lösung kann nach Gladding's Versuchen nicht die Rede sein. Bei der Fällung durch tropfenweisen Zusatz tritt dieses Mitniederreissen in sehr wesentlich verringertem Maasse auf. [4])

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **35**, 109.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift **35**, 111.

[3]) Journal of the American chemical Society **18**, 446.

[4]) Wir haben im hiesigen Laboratorium mit der tropfenweisen Fällung keine guten Erfahrungen gemacht und fällen daher unter Zusatz des Reagens auf einmal. Ein Mitniederreissen von Chlorbaryum vermeiden wir, indem wir z. B. bei der Bestimmung auf trockenem Wege folgende Arbeitsbedingungen einhalten. Wir verwenden etwa 0,5 *g* Analysensubstanz und sorgen dafür, dass das Volumen der Lösung vor der Fällung 500 *cc* beträgt. Diese Lösung fällen wir siedend heiss mit heisser Chlorbaryumlösung, die im Liter 42,4 *g* $BaCl_2 + 2H_2O$ enthält, und wir setzen davon soviel Cubikcentimeter zu, als wir Centigramme Substanz zur Analyse benutzen.
L. G.

2. Auf Pharmacie bezügliche Methoden.

Von

H. Mühe.

Ueber Sennesblätter und deren Verfälschungen berichtet E. Latour[1]) in einer im Original durch viele histologische Abbildungen erläuterten Arbeit, auf die ich hier indess nur hinweisen kann.

Ueber indisches Podophyllin macht W. R. Dunstan[2]) Mittheilung. Das Podophyllin der indischen Wurzel (Podophyllum Emodi) ist in Folge seines hohen Podophyllotoxin-Gehaltes, der 30 $^0/_0$ beträgt, weit heller wie das Harz der amerikanischen Wurzel (Podophyllum peltatum), das nur etwa 20 $^0/_0$ Podophyllotoxin enthält. In den verschiedenen Handelssorten fand der Verfasser folgende Harzgehalte:

Podophyllum Emodi aus Kulu 9,55 $^0/_0$, Bashar 9,003 $^0/_0$, Chamba (junge Wurzeln) 11,12 $^0/_0$, Chamba (alte Wurzeln) 12,03 $^0/_0$, Hazara 9,06 $^0/_0$.

Podophyllum peltatum, vier verschiedene Muster von Wurzeln: 4,17 $^0/_0$, 5,2 $^0/_0$, 5,4 $^0/_0$ und 5,2 $^0/_0$.

Der Verfasser stellt ausführliche Mittheilungen über die chemische Zusammensetzung der beiden Pflanzen in Aussicht und theilt noch mit, dass das Podophyllotoxin nicht die einzige wirksame Substanz des Podophyllins zu sein scheint.

Ueber die Untersuchung von Sternanis hat W. Laurén[3]) Angaben gemacht. Neben dem echten Sternanis (Illicium verum Hook F.) kommt bekanntlich häufig der giftige Sternanis (Illicium religiosum Sieb.), Sikimifrüchte genannt, im Handel vor. Abgesehen von den verschiedenen histologischen Verhältnissen beider Drogen, die vom Verfasser näher studirt sind, auf die ich hier aber nur hinweisen kann, gelingt es leicht, die Illiciumarten auf chemischem Wege zu unterscheiden, da der echte Sternanis Anethol enthält, die Sikimifrucht aber nicht. Um das Anethol nachzuweisen, übergiesst man die zerkleinerte Droge in einem Reagensglas mit 1 bis 2 *cc* Alkohol und kocht so lange, bis die Flüssig-

---

1) L'Union pharm. **37**, No. 5; durch Pharmaceut. Zeitschrift f. Russland **35**, 857.

2) The Chemist and Druggist **49**, No. 868; durch Pharmaceut. Zeitschrift f. Russland **36**, 94.

3) Schweizer Wochenschr. f. Chem. u. Pharmac. 1896, S. 278; durch Pharm. Centralhalle **38**, 9.

keit schwach gelblich gefärbt ist. Den alkoholischen Auszug giesst man alsdann in ein anderes Reagensglas und setzt Wasser zu; bei echtem Sternanis entsteht durch seinen Anetholgehalt milchige Trübung, während bei Sikimifrüchten die Flüssigkeit klar erscheint.

Als äussere Kennzeichen des giftigen Sternanis führt der Verfasser nach den Angaben von Vogl unter anderen an, dass die Sikimifrüchte in der Regel kleiner als die Früchte des echten Sternanis sind und dass das Theilfrüchtchen weniger stark zusammengedrückt, bauchiger und meist in eine dünne, schnabelförmig nach aufwärts gekrümmte oder sogar hakenförmig umgebogene Spitze vorgezogen ist. [1])

4. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

H. Bayerlein.

Zum Nachweis des Chloralhydrats gibt A. Jaworowski[2]) einige neue Reactionen an.

Eine Lösung von 0,12 *g* Resorcin in verdünntem wässrigem Chloralhydrat auf verdünnte Schwefelsäure geschichtet, erzeugt unter anderem einen braunen Ring, beim Schütteln färbt sich das Gemenge braun, überschichtet man mit starkem Ammoniak, so wird die oberste alkalische Schicht gelbroth.

Mit Nessler'schem Reagens liefert wässrige Chloralhydratlösung einen ziegelrothen, nach einiger Zeit schmutzig gelbgrün werdenden Niederschlag.

Erhitzt man 2 *cc* Chloralhydratlösung (0,03—0,06 *g* Chloralhydrat enthaltend) mit 0,3 *g* Rhodankalium bis zum Sieden, so färbt sich die Flüssigkeit auf Zusatz von 3—5 Tropfen Normal-Kalilauge hellbraun und entfärbt sich hierauf mehr oder weniger, unter gleichzeitiger Ausscheidung eines dunkelbraunen Niederschlages. — Ammoniak erzeugt nur Braunfärbung.

Wird die gleiche Menge Chloralhydratlösung mit 0,2—0,3 *g* Natriumthiosulfat zum Sieden erhitzt, so entsteht eine trübe, ziegelroth gefärbte Flüssigkeit, welche auf Zusatz von einigen Tropfen Kalilauge klar und braunroth wird.

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **21**, 152.
[2]) Pharm. Zeitschrift für Russland **33**, 373.

Eine Lösung von 0,06 – 0,12 *g* Phloroglucin in 3—4 *cc* heissem Wasser mit 0,09—0,12 *g* Chloralhydrat versetzt, liefert nach dem Erhitzen auf Zusatz von 16 Tropfen Normal-Kalilauge eine tief braunrothe Färbung. Säuert man die abgekühlte Flüssigkeit mit Salzsäure an und schüttelt mit Amylalkohol, so färbt sich dieser braunroth bis tief braun. — Chloroform gibt unter den gleichen Umständen mit einer alkoholischen Phloroglucinlösung nach 2—4 Stunden eine schmutzig braune Farbe.

Zur Erkennung der Alkaloide. Zum Nachweis des Veratrins vermischt man nach G. Laves[1]) in einem Reagensglase 3—4 Tropfen einer 1 procentigen, wässrigen Furfurollösung mit 1 *cc* concentrirter Schwefelsäure und bringt hiervon 3—5 Tropfen in der Weise zu der zu prüfenden Substanz, dass dieselbe an den Rand der Flüssigkeit zu liegen kommt. Bei Anwesenheit von Veratrin zieht sich von der Substanz aus allmählich ein dunkler Streifen in die Flüssigkeit, der am Ausgangspunkt blau neben blau-violett, in der Verlängerung grün gefärbt erscheint. Beim Mischen färbt sich die ganze Flüssigkeit dunkelgrün und wird nach einiger Zeit, rascher beim Erwärmen, blau und hierauf violett.

Zum Nachweis des Colchicins eignet sich nach den Versuchen von E. Barillot[2]) auch die von ihm und Chastaing schon früher für Codeïn und für Morphin angegebene Reaction. Zur Ausführung verreibt man etwas Colchicin mit 0,25 *g* Oxalsäure, setzt 1 *cc* Schwefelsäure hinzu und erwärmt in einem geschlossenen Röhrchen im Oelbad 1 Stunde lang auf 120°. Fügt man nun zu der Flüssigkeit etwas Wasser, so wird sie gelb und klar, Zusatz von Alkali färbt roth, welche Farbe bei vorsichtigem Ansäuern in Blassgelb übergeht. Chloroform entzieht der Flüssigkeit einen gelben Farbstoff; verdampft man die Chloroformlösung, so bleibt ein gelber, harziger Rückstand, der durch concentrirte Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,4 roth-violett, durch concentrirte Schwefelsäure vorübergehend himbeerroth gefärbt wird. Auf Zusatz von Salpeter zu der schwefelsauren Lösung entsteht eine rothe, bald in Gelbgrün übergehende Färbung. Bestreut man den Chloroformrückstand vor dem Zusatz von concentrirter Schwefelsäure mit Salpeter, so erhält man eine lebhaftere Färbung als durch Salpetersäure allein. Ptomatine geben diese Reactionen nicht.

---

[1]) Pharm. Zeitung **37**, 338; durch Chemiker-Zeitung **16**, R. 198.

[2]) Bull. Soc. Chim. (3. Sér.) **11**, 514; durch Chemiker-Zeitung **18**, R. 197.

Als Reagentien zum Nachweis einiger Alkaloide verwendet A. L. Bronciner[1]) Kaliumsulforutheniat (1 *g* Rutheniat, beziehungsweise Perrutheniat in 20 *cc* concentrirter Schwefelsäure), sowie das Ammoniumsulfouranat, (1 *g* Uranat in 20 *cc* concentrirter Schwefelsäure).

1. Reactionen mit Kaliumsulforutheniat:

   Solanin. Nach einiger Zeit entstehende, sich allmählich durch die ganze Flüssigkeit fortsetzende Rothfärbung, die beim Erwärmen verschwindet.

   Ononin. Sofortige braunrothe Färbung.

   Chelidonin. Grünfärbung.

   Imperatorin. Blaue in Grün übergehende Färbung.

2. Reactionen mit Ammoniumsulfouranat[2]):

   Codeïn. Bei gelindem Erwärmen Blaufärbung.

   Imperatorin. Blaufärbung, beim Erwärmen verschwindend.

   Morphin. Schmutzig-grüne Färbung bei gelindem Erwärmen.

   Chelidonin. Langsam auftretende Grünfärbung.

Zum Nachweis des Morphins führt G. Bruylants[3]) einige der bekannteren Reactionen in der Wärme aus, wobei etwas andere Farbenreactionen auftreten. Erwärmt man Morphin oder eines seiner Salze mit etwas concentrirter Schwefelsäure auf dem Dampfbade und fügt einen Tropfen Fröhde-Buckingham'sches Reagens (0,1 *g* molybdänsaures Ammon in 1 *cc* concentrirter Schwefelsäure) zu, so entsteht eine nach einiger Zeit wieder verschwindende Grünfärbung. Setzt man zu der grünen Lösung etwas Salpeter, so tritt plötzlich eine Rothfärbung auf, die nach einiger Zeit in Gelb übergeht. Die ähnliche Husemann'sche Reaction wird nach den Angaben des Verfassers schon nach 2 Minuten langem Erwärmen des Morphins mit concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade erhalten, bisher war halbstündiges Erwärmen vorgeschrieben. Führt man die Reaction mit Jodsäure in der Weise aus, dass man die Lösung des Morphins in Schwefelsäure mit wässriger Jodsäurelösung auf dem Wasserbade erwärmt, so erhält man eine Lilafärbung, die langsam in Roth übergeht und dann verschwindet.

---

[1]) Pharm. Zeitschrift f. Russland **28**, 778.

[2]) Das Reagens ist zum Gebrauche frisch zu bereiten.

[3]) Annales de Pharm. 1895; durch Pharm. Centralhalle **36**, 284.

Die mit den übrigen Opiumalkaloiden erhaltenen Reactionen sind nachstehend zusammengestellt.

Alkaloid	I. Fröhde's Reagens mit Schwefelsäure vor dem Erwärmen	II. Fröhde's Reagens mit Schwefelsäure nach dem Erwärmen	III Wie II nach dem Hinzufügen eines Körnchens Salpeter
Morphin . . .	Lilafärbung	Grünfärbung	Grünfärbung, geht in Roth über, welches blasser wird und verschwindet
Apomorphin . .	Grünblaue Färbung	desgleichen	desgleichen
Oxymorphin . .	Blaufärbung	desgleichen	Die violette Färbung geht in Roth über
Codeïn	Färbung schmutzig grün, dann blau	desgleichen	Wie bei Morphin
Narceïn . . .	Färbung blau, dann in Grün und Blau übergehend	Färbung schmutzig grün	Wie bei Morphin
Narcotin . . .	Färbung grün, dann grünbraun	Grünfärbung	Färbung violett, dann ein unbeständiges Roth
Papaverin . . .	Färbung grün, dann blau, dann roth	Färbung grün, dann blau, dann roth	Grünfärbung, verschwindet sofort
Mekonin . . .	Grünfärbung, sehr vergänglich	Färbung schmutzig blau	desgleichen
Cryptopin . . .	Färbung schmutzig grün, dann grünbraun	Dunkelgrün	desgleichen

Zum toxikologischen Nachweis des Cocaïns sind nach den Versuchen von Sonnié-Moret[1]) die von Giesel[2]), Ferreira da Silva[3]) und Greittherr[4]) angegebenen Reactionen nicht geeignet;

1) Journ. de Pharm. et de Chim. [5] **27**, 390; durch Pharm. Zeitschrift f. Russland **32**, 344.

2) Diese Zeitschrift **25**, 451.

3) Daselbst **30**, 265.

4) Pharm. Zeitung 1889, S. 617. Greittherr gibt an, dass einige Tropfen einer Cocaïnlösung in 2—3 *cc* Chlorwasser mit etwas einer 5procentigen Palladiumchlorürlösung einen rothen Niederschlag liefern.

Als Reagentien zum Nachweis einiger Alkaloide verwendet A. L. Bronciner[1]) Kaliumsulforutheniat (1 *g* Rutheniat, beziehungsweise Perrutheniat in 20 *cc* concentrirter Schwefelsäure), sowie das Ammoniumsulfouranat, (1 *g* Uranat in 20 *cc* concentrirter Schwefelsäure).

1. Reactionen mit Kaliumsulforutheniat:

   Solanin. Nach einiger Zeit entstehende, sich allmählich durch die ganze Flüssigkeit fortsetzende Rothfärbung, die beim Erwärmen verschwindet.

   Ononin. Sofortige braunrothe Färbung.

   Chelidonin. Grünfärbung.

   Imperatorin. Blaue in Grün übergehende Färbung.

2. Reactionen mit Ammoniumsulfouranat[2]):

   Codeïn. Bei gelindem Erwärmen Blaufärbung.

   Imperatorin. Blaufärbung, beim Erwärmen verschwindend.

   Morphin. Schmutzig-grüne Färbung bei gelindem Erwärmen.

   Chelidonin. Langsam auftretende Grünfärbung.

Zum Nachweis des Morphins führt G. Bruylants[3]) einige der bekannteren Reactionen in der Wärme aus, wobei etwas andere Farbenreactionen auftreten. Erwärmt man Morphin oder eines seiner Salze mit etwas concentrirter Schwefelsäure auf dem Dampfbade und fügt einen Tropfen Fröhde-Buckingham'sches Reagens (0,1 *g* molybdänsaures Ammon in 1 *cc* concentrirter Schwefelsäure) zu, so entsteht eine nach einiger Zeit wieder verschwindende Grünfärbung. Setzt man zu der grünen Lösung etwas Salpeter, so tritt plötzlich eine Rothfärbung auf, die nach einiger Zeit in Gelb übergeht. Die ähnliche Husemann'sche Reaction wird nach den Angaben des Verfassers schon nach 2 Minuten langem Erwärmen des Morphins mit concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade erhalten, bisher war halbstündiges Erwärmen vorgeschrieben. Führt man die Reaction mit Jodsäure in der Weise aus, dass man die Lösung des Morphins in Schwefelsäure mit wässriger Jodsäurelösung auf dem Wasserbade erwärmt, so erhält man eine Lilafärbung, die langsam in Roth übergeht und dann verschwindet.

---

1) Pharm. Zeitschrift f. Russland **28**, 778.

2) Das Reagens ist zum Gebrauche frisch zu bereiten.

3) Annales de Pharm. 1895; durch Pharm. Centralhalle **36**, 284.

Die mit den übrigen Opiumalkaloiden erhaltenen Reactionen sind nachstehend zusammengestellt.

Alkaloid	I. Fröhde's Reagens mit Schwefelsäure vor dem Erwärmen	II. Fröhde's Reagens mit Schwefelsäure nach dem Erwärmen	III Wie II nach dem Hinzufügen eines Körnchens Salpeter
Morphin . . .	Lilafärbung	Grünfärbung	Grünfärbung, geht in Roth über, welches blasser wird und verschwindet
Apomorphin . .	Grünblaue Färbung	desgleichen	desgleichen
Oxymorphin . .	Blaufärbung	desgleichen	Die violette Färbung geht in Roth über
Codeïn	Färbung schmutzig grün, dann blau	desgleichen	Wie bei Morphin
Narceïn . . .	Färbung blau, dann in Grün und Blau übergehend	Färbung schmutzig grün	Wie bei Morphin
Narcotin . . .	Färbung grün, dann grünbraun	Grünfärbung	Färbung violett, dann ein unbeständiges Roth
Papaverin . . .	Färbung grün, dann blau, dann roth	Färbung grün, dann blau, dann roth	Grünfärbung, verschwindet sofort
Mekonin . . .	Grünfärbung, sehr vergänglich	Färbung schmutzig blau	desgleichen
Cryptopin . . .	Färbung schmutzig grün, dann grünbraun	Dunkelgrün	desgleichen

Zum toxikologischen Nachweis des Cocaïns sind nach den Versuchen von Sonnié-Moret [1]) die von Giesel [2]), Ferreira da Silva [3]) und Greittherr [4]) angegebenen Reactionen nicht geeignet;

[1]) Journ. de Pharm. et de Chim. [5] **27**, 390; durch Pharm. Zeitschrift f. Russland **32**, 344.

[2]) Diese Zeitschrift **25**, 451.

[3]) Daselbst **30**, 265.

[4]) Pharm. Zeitung 1889, S. 617. Greittherr gibt an, dass einige Tropfen einer Cocaïnlösung in 2—3*cc* Chlorwasser mit etwas einer 5procentigen Palladiumchlorürlösung einen rothen Niederschlag liefern.

er empfiehlt zu diesem Zwecke die mikroskopische Untersuchung der durch Goldchlorür oder Pikrinsäure erzeugten Niederschläge, welche in Folge ihrer charakteristischen Formen noch Bruchtheile eines Milligrammes Cocaïn nachzuweisen gestatten.

Hinsichtlich des Verhaltens des Cocaïns im Organismus hebt der Verfasser, übereinstimmend mit den von U. Mussi[1]) gemachten Beobachtungen, seine rasche Zersetzung hervor. Wenn nicht grössere Mengen eingenommen wurden, dürfte der toxikologische Nachweis von Cocaïn unmöglich sein; im Leichnam wird es etwas langsamer zerstört, immerhin empfiehlt es sich, die Prüfung auf Cocaïn möglichst früh vorzunehmen. — Zu ähnlichen Resultaten führten die von H. W. Glasenap[2]) an Hunden angestellten Versuche. Bei schnell eintretendem Tode (1—2 Stunden) wurde das Cocaïn als solches, bei langsam erfolgendem (nach mehr als 4 Stunden) in Form von Ecgonin (Zersetzungsproduct des Cocaïns) aufgefunden. Auch Glasenap gibt an, dass die Zersetzung des Cocaïns nach dem Tode sehr verlangsamt sei, im lebenden Organismus aber schnell vor sich gehe und dass Ecgonin durch den Harn ausgeschieden werde. Bei der von Glasenap mit faulenden eiweisshaltigen Stoffen (Fleisch und Mehl) und faulendem Menschenblut vorgenommenen Versuchen liess sich das Cocaïn noch nach 33 Tagen mit Sicherheit nachweisen, wenn auch nicht immer als Cocaïn, so doch in Form seiner Zersetzungsproducte.

G. Vitali[3]), der sich ebenfalls mit dem Verhalten des Cocaïns im lebenden Organismus beschäftigte, hat durch an sich selbst angestellte Versuche gefunden, dass die grösste Menge des dem Körper einverleibten Cocaïns im Organismus zerstört wird, ohne dass Ecgonin dabei im Harn auftritt.

Nachweis des Strychnins. Zur Entscheidung der Frage über die Möglichkeit des Strychninnachweises bei vorgeschrittener Fäulniss hat C. Ipsen[4]) Versuche angestellt, welche ergaben, dass das Strychnin eine ungemein grosse Widerstandsfähigkeit gegen Fäulniss besitzt. Er konnte es in faulenden Massen noch nach $1^1/_2$ Jahren mit Sicherheit auffinden. Da es mit den flüssigen Fäulnissproducten aus den Körper-

[1]) Diese Zeitschrift **28**, 384.

[2]) Dissertat. St. Petersburg 1894; durch Pharm. Zeitschr. f. Russland **33**, 374.

[3]) L'Orosi **14**, 1—19. Januar; durch Chem. Centralblatt 1891, I, S. 668.

[4]) Pharm. Zeitschrift f. Russland **33**, 155.

theilen entfernt wird, so ist bei einer Exhumirung besondere Rücksicht auf etwa vorhandene Flüssigkeit und auf die Unterlage der Leiche (Kleidungsstücke) zu nehmen. Die Isolirung des Strychnins führte Ipsen auf folgende Weise aus.

Die in kleinste Theile gewiegten Objecte werden mit essigsäurehaltigem Wasser wiederholt während 24 Stunden behandelt, die gemischten, colirten Auszüge werden mit 96 procentigem Alkohol versetzt, filtrirt, eingeengt und mit Wasser aufgenommen. Hierauf fügt man Bleiacetat hinzu, lässt 24 Stunden stehen, filtrirt, zieht den Niederschlag mit 96 procentigem Alkohol bis zur neutralen Reaction des Ablaufenden aus und verjagt den Alkohol aus dem Filtrat. Der Rückstand wird durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit, der Niederschlag filtrirt und mit warmem Wasser ausgewaschen, Filtrat und Waschwasser werden bis fast zur Trockne eingedampft, mit Alkohol aufgenommen, filtrirt und aus dem Filtrat der Alkohol verjagt. Aus dem wässerigen Auszug des Rückstandes entfernt man nun nach dem Ansäuern die färbenden Substanzen durch wiederholtes Ausschütteln mit Chloroform, macht mit kohlensaurem Natron schwach alkalisch und entzieht der alkalischen Flüssigkeit das Strychnin durch Schütteln mit Chloroform.

Zur Auffindung des Strychnins, sowie anderer Alkaloide, nach dem Stas-Otto'schen Verfahren schlägt D. Vitali[1]) vor, den Aether durch Petroleumäther zu ersetzen, welcher dem alkalischen Auszug die Alkaloide leicht entzieht, dagegen Ptomatine und gefärbte Stoffe kaum aufnimmt Speciell zum Strychninnachweis schüttelt Vitali den gefärbten alkoholischen Auszug mit Chloroform aus, verdampft letzteres, löst den Rückstand in angesäuertem Wasser, macht mit Barytwasser alkalisch und schüttelt nun mit Petroleumäther aus, welcher beim Verdunsten das Strychnin in so reinem Zustande hinterlässt, als es zur Austellung der üblichen Farbenreactionen erforderlich ist.

Allerton F. Cushman[2]) empfiehlt zur Isolirung des Strychnins die Anwendung von Essigäther. Die zu untersuchende Masse wird nach dem Versetzen mit durch Essigsäure angesäuertem Wasser über Nacht warm stehen gelassen, hierauf filtrirt, das Filtrat eingedampft, mit

---

[1]) Bollet. Chimic. farmac. 1896, S. 481; durch Pharm. Zeitschrift f. Russland **35**, 823.

[2]) Transact. of the Acad. of Science of St. Louis **6**, 537; durch The Journ. of the americ. chemic. Society **16**, 720.

80 procentigem Alkohol im Ueberschuss versetzt und zum Sieden erhitzt. Nach dem Abfiltriren des alkoholischen Auszugs wiederholt man die Behandlung mit Alkohol, verdunstet die erhaltenen Auszüge, nimmt den Rückstand mit Wasser und etwas Essigsäure auf und schüttelt diese Flüssigkeit wiederholt (12 mal) mit Essigäther aus. Dieser sauren Ausschüttelung folgt nun noch eine alkalische. Man setzt der Flüssigkeit ein ihr gleiches Volumen Essigäther zu, macht mit kohlensaurem Natron alkalisch und erschöpft durch Ausschütteln mit Essigäther. Die Essigäther-Auszüge hinterlassen das Strychnin in verhältnissmässig reinem Zustande.

Um die Menge des Alkaloides quantitativ zu bestimmen, löst man den Verdunstungsrückstand der Essigäther-Ausschüttelungen in verdünnter Essigsäure, filtrirt, schüttelt die saure Flüssigkeit mit einer Mischung von 1 Theil Chloroform und 1 Theil Aether, fügt Ammoniak zu und wiederholt die Ausschüttelung mit der Aether-Chloroform-Mischung zweimal. Die Aether-Chloroform-Auszüge hinterlassen beim Verdunsten das Strychnin in zur Wägung geeigneter, reiner Form.

Vier von dem Verfasser angestellte Versuche liessen nach Ablauf von 2 Wochen 87 % des angewandten Strychnins nach obiger Methode wiederfinden.

Nachweis von Cytisin. Die von van de Moer[1]) für das Cytisin angegebene Farbenreaction, Erwärmen mit Eisenchlorid und Wasserstoffsuperoxyd im Wasserbad, hat K. Gorter[2]) näher studirt, um festzustellen, unter welchen Mischungsverhältnissen der Reagentien mit Sicherheit das Eintreten der Blaufärbung erzielt werde. Zahlreiche Versuche ergaben, dass 7,74 *mg* Cytisin 0,2 *cc* einer 5 procentigen Eisenchloridlösung und 5 *cc* einer 0,05 procentigen Wasserstoffsuperoxydlösung zum Gelingen der Reaction erfordern; grössere Mengen von Eisenchlorid oder Wasserstoffsuperoxyd wirken störend, ebenso die Gegenwart organischer oder anorganischer Säuren. Bei Einhaltung obiger Verhältnisse liessen sich noch 0,05 *mg* Cytisin auffinden; der blaue Farbstoff bleibt dann auch beim Eindampfen der Lösung bestehen. Ammoniak, Natronlauge, Kalkwasser und Natriumacetat färben die blaue Lösung violettroth, Zusatz von nicht zu viel Säure erzeugt wieder Blaufärbung.

---

1) Diese Zeitschrift **34**, 648.

2) Archiv der Pharmacie **233**, 527.

Bei der Untersuchung auf Alkaloide werden der sauren Flüssigkeit durch Chloroform ausser Cytisin [1]) noch Theobromin, Narceïn, Narcotin, Papaverin, Cinchonin, Hydrastin, Aspidospermin, Chelidonin, Brucin, Physostigmin, Veratrin, Berberin, Pikrotoxin, Digitalin, Saponin und Delphinin entzogen, welche aber alle die van de Moer'sche Reaction nicht geben.

Nicht charakteristisch für Cytisin ist eine Violettfärbung des Verdampfungsrückstandes der Chloroformausschüttelung mit Kaliumpermanganat und concentrirter Schwefelsäure. Wird weder durch concentrirte Schwefelsäure noch durch Erdmann's Reagens (concentrirte Schwefelsäure mit etwas Salpetersäure) eine Färbung hervorgerufen, so kann der Rückstand entweder Cytisin, Theobromin, Aspidospermin oder Cinchonin enthalten. Färbt sich der Rückstand mit Eisenchlorid roth, so deutet dies auf Cytisin, welches dann durch die van de Moer'sche Reaction bestimmt nachgewiesen wird.

V. Atom- und Aequivalentgewichte der Elemente.

Von

H. Bayerlein.

Die Atomgewichte von Silber, Quecksilber und Cadmium sind von W. L. Hardin[2]) einer Neubestimmung auf elektrolytischem Wege unterworfen worden. Zur Untersuchung gelangten gut krystallisirende Salze obiger Metalle, aus deren Lösungen letztere in circa 200 *cc* fassenden Platinschalen elektrolytisch abgeschieden wurden. Nach beendigter Abscheidung wurde die Flüssigkeit ohne Stromunterbrechung mit Wasser in bekannter Weise aus der Schale entfernt, der Strom unterbrochen, hierauf die Schale noch mehrmals mit kochendem Wasser ausgewaschen, um das Metall von etwa occludirtem Wasserstoff zu befreien, dann getrocknet und schliesslich in einem Vacuumexsiccator über entwässertem Chlorcalcium bis zur Wägung stehen gelassen.

---

[1]) Vergl. hierzu diese Zeitschrift **35**, 758, wonach Cytisin nur der ammoniakalischen Lösung durch Chloroform entzogen wird.

[2]) The Journal of the American chemical Society **18**, 990.

Während der Elektrolyse wurden die Platinschalen mit Glasplatten bedeckt gehalten und die an dieselben sich ansetzende Feuchtigkeit von Zeit zu Zeit mit Wasser in die Schale abgespült. Alle Wägungen sind auf das Vacuum reducirt und wurden mit einer besonders zu diesem Zwecke hergestellten Wage ausgeführt.

Bestimmung des Atomgewichts des Silbers.

Zur Darstellung vollkommen reinen Ausgangsmaterials wurden 200 *g* reines Silber in heisser verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand geschmolzen bis keine Stickoxyddämpfe mehr entwichen. Die erkaltete Schmelze wurde hierauf mit einer zum Lösen eben erforderlichen Menge kalten Wassers behandelt und die Flüssigkeit nach längerem Stehenlassen durch ein doppeltes Filter filtrirt. Das klare Filtrat wurde mit der 30fachen Menge destillirten Wassers verdünnt und mit chemisch reiner Salzsäure versetzt. Nach dem Absitzen des Chlorsilbers wurde dieses durch Decantiren mit destillirtem Wasser, welchem anfangs etwas Salzsäure zugesetzt wurde, gewaschen. Das ausgewaschene Chlorsilber wurde nun durch ein Tuch filtrirt, stark gepresst und getrocknet. Nach dem Trocknen wurde es zerrieben, mit Königswasser drei Tage lang digerirt und wieder mit Wasser gewaschen. Dieses so erhaltene reine Chlorsilber wurde mit Hülfe von besonders gereinigtem Aetzkali und Milchzucker in einem Porzellantiegel reducirt, das reducirte Silber mit Wasser vollkommen ausgewaschen, hierauf mit verdünnter Schwefelsäure und dann mit Ammoniak behandelt und schliesslich nach dem Trocknen mit 5 Procent seines Gewichtes geschmolzenem Borax, welchem 10 Procent salpetersaures Kali beigemischt war, in einem Thontiegel zusammengeschmolzen. Das so gewonnene Silber war von schneeweisser Farbe und ohne Rückstand vollkommen klar in Salpetersäure löslich.

Mit diesem Präparat wurden als gut krystallisirende Silbersalze das salpetersaure, das essigsaure, das benzoësaure und das bernsteinsaure Silber dargestellt und deren Gehalt an Metall elektrolytisch bestimmt.

Die Versuche des Verfassers das Atomgewicht des Silbers aus der Elektrolyse des Silberoxyds abzuleiten, führten zu keinem Resultat, da

das durch Fällen einer Silberlösung mit Aetzalkali erhaltene Product kein reines Silberoxyd darstellt, sondern neben Sauerstoff auch Wasserstoff enthält. Auch die Versuche mit bernsteinsaurem Silber lieferten keine brauchbaren Resultate, da es nicht gelang ein der Formel $Ag_2 C_4 H_4 O_4$ entsprechendes Präparat zur Untersuchung zu bringen.

1. Elektrolyse des salpetersauren Silbers.

Die behufs Darstellung des salpetersauren Silbers zum Auflösen des Metalls verwandte Säure wurde aus reiner Salpetersäure durch fractionirte Destillation mit concentrirter Schwefelsäure dargestellt, die Mittelfraction wurde nochmals mit Schwefelsäure destillirt und das Destillat bei 40° mittelst eines durch die Flüssigkeit geleiteteten Luftstroms von Oxyden des Stickstoffs befreit. Mit dieser Säure wurde ein Ueberschuss von Silber in einer Pozellanschale behandelt, die Lösung abgegossen und in einer anderen Porzellanschale zur Krystallisation gebracht. Nach dem Umkrystallisiren wurden die Krystalle von salpetersaurem Silber vorsichtig getrocknet, in einem in einer Platinschale stehenden Platintiegel bis zum Schmelzen erhitzt, das geschmolzene salpetersaure Silber zerkleinert und in verschlossenem Wägeglas im Dunkeln aufbewahrt.

Zur Ausführung der Elektrolyse wurde in der als negativen Elektrode dienenden Platinschale eine gewogene Menge des Präparats in Wasser gelöst und so viel einer 7,5 procentigen Cyankaliumlösung zugesetzt bis der erst entstandene Niederschlag klar gelöst war. Hierauf wurde etwas Wasser zugefügt und nun mit allmählich verstärktem Strom das Silber abgeschieden. Die Stromdichte $N. D_{100}$ betrug

2	Stunden	0,015	Ampère
4	«	0,030	«
6	«	0,075	«
4	«	0,150	«
4	«	0,400	«

Nach 20 Stunden war die Abscheidung beendigt, die Schale wurde behandelt wie oben angegeben, und das abgeschiedene Silber gewogen.

Unter Zugrundelegung der Atomgewichtswerthe für Sauerstoff = 16 und Stickstoff = 14,04 ergaben 10 Untersuchungen folgende Resultate.

Tabelle I.

Nr.	Angewandtes salpetersaures Silber g	Abgeschiedenes Silber g	Atomgewicht des Silbers
1	0,31202	0,19812	107,914
2	0,47832	0,30370	107,900
3	0,56742	0,36030	107,923
4	0,57728	0,36655	107,914
5	0,69409	0,44075	107,935
6	0,86367	0,54843	107,932
7	0,86811	0,55130	107,960
8	0,93716	0,59508	107,924
9	1,06170	0,67412	107,907
10	1,19849	0,76104	107,932
		Mittel:	107,924

Aus der Gesammtmenge des zu den 10 Versuchen verwandten salpetersauren Silbers und dem erhaltenen Metall berechnet sich das Atomgewicht des Silbers zu 107,926.

2. Elektrolyse des essigsauren Silbers.

Zur Darstellung von essigsaurem Silber wurde reinstes Natriumacetat des Handels dreimal umkrystallisirt, die zuletzt erhaltenen Krystalle in Wasser gelöst, die Lösung concentrirt und mit einer Lösung von salpetersaurem Silber versetzt, welches wie in 1 beschrieben dargestellt war. Das ausgeschiedene Silberacetat wurde mit kaltem Wasser gewaschen, hierauf in heissem Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und zur Krystallisation verdampft. Nach dem Abgiessen der Mutterlauge wurden die Krystalle rasch mit kaltem Wasser gewaschen, kurze Zeit zwischen Filtrirpapier und dann 48 Stunden im Vacuumexsiccator getrocknet und in einem Wägegläschen im Dunkeln zum Gebrauche aufbewahrt.

Die elektrolytische Abscheidung des Silbers wurde in wässriger und in mit Cyankalium versetzter Lösung vorgenommen, in ähnlicher Weise, wie es beim salpetersauren Silber geschah. Um der Abscheidung von Silbersuperoxyd an der positiven Elektrode vorzubeugen wurde der wässrigen Lösung etwas Cyankalium zugesetzt. Stromstärke und Dauer

der Elektrolyse waren die gleichen wie bei der Zersetzung des salpetersauren Salzes angegeben.

Zehn Untersuchungen ergaben nachstehende Resultate, die Atomgewichte von Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff zu 16, 1,008, beziehungsweise 12,01 angenommen.

Tabelle II.

Nr.	Angewandtes essigsaures Silber g	Abgeschiedenes Silber g	Atomgewicht des Silbers
1	0,32470	0,20987	107,904
2	0,40566	0,26223	107,949
3	0,52736	0,34086	107,913
4	0,60300	0,38976	107,921
5	0,67235	0,43455	107,896
6	0,72452	0,46830	107,916
7	0,78232	0,50563	107,898
8	0,79804	0,51590	107,963
9	0,92101	0,59532	107,925
10	1,02495	0,66250	107,923
		Mittel:	107,922

Aus der gesammten Menge des angewandten essigsauren Silbers und des abgeschiedenen Metalls berechnet sich das Atomgewicht zu 107,918.

3. Elektrolyse des benzoësauren Silbers.

Um reines benzoësaures Silber darzustellen, wurde reinste Benzoësäure nach dreimaliger Sublimation in reinem Ammoniak gelöst und durch Krystallisation benzoësaures Ammon gewonnen, aus dessen Lösung mit salpetersaurem Silber das benzoësaure Salz in der gleichen Weise dargestellt wurde wie oben das essigsaure Silber.

Die Elektrolyse wurde unter den gleichen Verhältnissen ausgeführt, wie bei der Zersetzung des Silbernitrats angegeben. Das zur Reduction der Gewichte auf das Vacuum erforderliche specifische Gewicht des benzoësauren Silbers wurde zu 2,082 bestimmt. Die erhaltenen Resultate sind nachstehend zusammengestellt; zur Berechnung dienten die gleichen Atomgewichtswerthe wie bei 2 angegeben.

Tabelle III.

Nr.	Angewandtes benzoësaures Silber g	Abgeschiedenes Silber g	Atomgewicht des Silbers
1	0,40858	0,19255	107,947
2	0,46674	0,21999	107,976
3	0,48419	0,22815	107,918
4	0,62432	0,29418	107,918
5	0,66496	0,31340	107,964
6	0,75853	0,35745	107,935
7	0,76918	0,36247	107,936
8	0,81254	0,38286	107,914
9	0,95673	0,45079	107,908
10	1,00840	0,47526	107,962
		Mittel:	107,938

Die Gesammtmenge des zu den 10 Versuchen verwandten benzoësauren Silbers und die Gesammtmenge des daraus abgeschiedenen Silbers ergibt einen Atomgewichtswerth von 107,936.

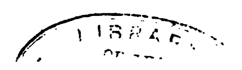
Aus den drei Serien von Bestimmungen berechnet sich ein Mittelwerth von 107,928 und aus den drei berechneten Werthen für die Gesammtmengen der einzelnen Serien 107, 927. Das Mittel aus diesen beiden Werthen ergibt für Silber die Atomgewichtszahl **107,9275.**

Ueber die von Hardin zur Bestimmung der Atomgewichte von Quecksilber und von Cadmium ausgeführten Versuche wird in einem der nächsten Hefte berichtet werden.

Berichtigungen.

Im Jahrgange **36** dieser Zeitschrift S. 66, Zeile 11 von oben lies: „Alfred H. Allen“ statt „Alfred K. Allen“. — Daselbst S. 324, Anmerkung 1, lies: „Cambier“ statt „Combier“. — Daselbst S. 729, Zeile 7 von unten lies: „F. Barnstein“ statt „J. Barnstein“.

Autorenregister.



Sachregister.

(Die Salze sind bei den betreffenden Säuren oder Halogenen zu suchen.)

Weitere Beiträge zur Chemie der Proteïnfällungen.

Von

H. Schjerning.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium Neu-Carlsberg.)

Wie schon bemerkt[1]), bin ich darüber völlig im Klaren gewesen, dass die Genauigkeit der nun öfters erwähnten Proteïnfällungen, sowohl in qualitativer als in quantitativer Beziehung, lediglich auf rein empirischen Versuchen beruht; ohne jegliche theoretische Grundlage oder Beweismaterial. Andererseits war meine Aufmerksamkeit natürlich stets auf die Frage gerichtet, ob es möglich sei, einen erklärenden Faden und eventuell einen theoretischen Beweis für die Zuverlässigkeit dieser rein empirischen Trennungsmethoden zu finden.

Wenn ich für die verschiedenen absoluten Fällungen früher die Benennungen »Albumin«, »Denucleïn«, »Propepton« und »Pepton« benutzte, so sind diese natürlich nur als verhältnissmässig und annäherungsweise richtig aufzufassen. Die Bezeichnung Albumin für die Zinnchlorürfällung soll beispielsweise bloss zu erkennen geben, dass der auf diese Weise ausgefällte Proteïnstoff in Bezug auf Eigenschaften sich wahrscheinlich zunächst der Gruppe der wirklichen Albumine anschliesst u. s. w. Eine feinere Nüancirung haben meine Versuche selbstverständlich nicht geben können. Wünscht man die einzelnen absoluten Fällungen näher zu kennzeichnen, so müssen dieselben rein dargestellt und einem weit eingehenderen Studium unterzogen werden — eine Arbeit, welche ich allerdings versucht habe, aber ganz ohne Erfolg.

Durch meine früheren Versuche in Verbindung mit A. Bömer's Angabe[2]) von dem Fällungsvermögen des Zinksulfats wird, meine ich, ein Faden aufgefunden sein, welcher in hohem Grade zu weiteren Versuchen auffordert. Es kann nämlich der Aufmerksamkeit kaum entgehen, dass sowohl bei Sättigung mit Magnesiumsulfat als mit Zink-

[1]) Diese Zeitschrift **35**, 285.

[2]) Diese Zeitschrift **34**, 562.

sulfat die gleiche Quantität Stickstoff ausgefällt wird. Ebenso haben frühere Versuche[1]) unzweifelhaft dargethan, dass Uranacetat und Phosphorwolframsäure beide die gleiche Menge Stickstoff — Proteïnstickstoff — ausfällen. Diese beiden Thatsachen scheinen mir gewissermaassen darauf hinzudeuten, dass gleichartige Salze analoger (verwandter) Metalle bei annähernd gleichen Fällungsbedingungen gerade die gleiche Quantität Stickstoff ausfällen.[2]) Wird diese theilweise begründete Annahme durch weiter fortgesetzte Versuche bestätigt, so scheint es mir auch zulässig zu behaupten, dass die durch eine bestimmte Reihe gleichartiger Salze analoger Metalle ausgefällten Proteïne bestimmte Individuen sind, oder in anderen Worten, von meinen früher erwähnten absoluten[3]) Proteïnfällungen darf angenommen werden, dass sie, jede besonders, ganz bestimmten Individuen entsprechen.

Meine Versuche mussten ganz natürlich vier Reihen gleichartiger Salze analoger Metalle, den vorerwähnten vier Proteïnfällungsmitteln — Zinnchlorür, Bleiacetat, Ferriacetat und Magnesiumsulfat — entsprechend, umfassen, indem ja, wie schon früher gesagt, bereits gezeigt worden ist, dass die Uranfällung mit Rücksicht auf die Menge des Proteïnstickstoffes mit der Phosphorwolframsäurefällung analog ist und in Folge dessen die Gesetzmässigkeit schon hier als bewiesen angesehen werden musste.

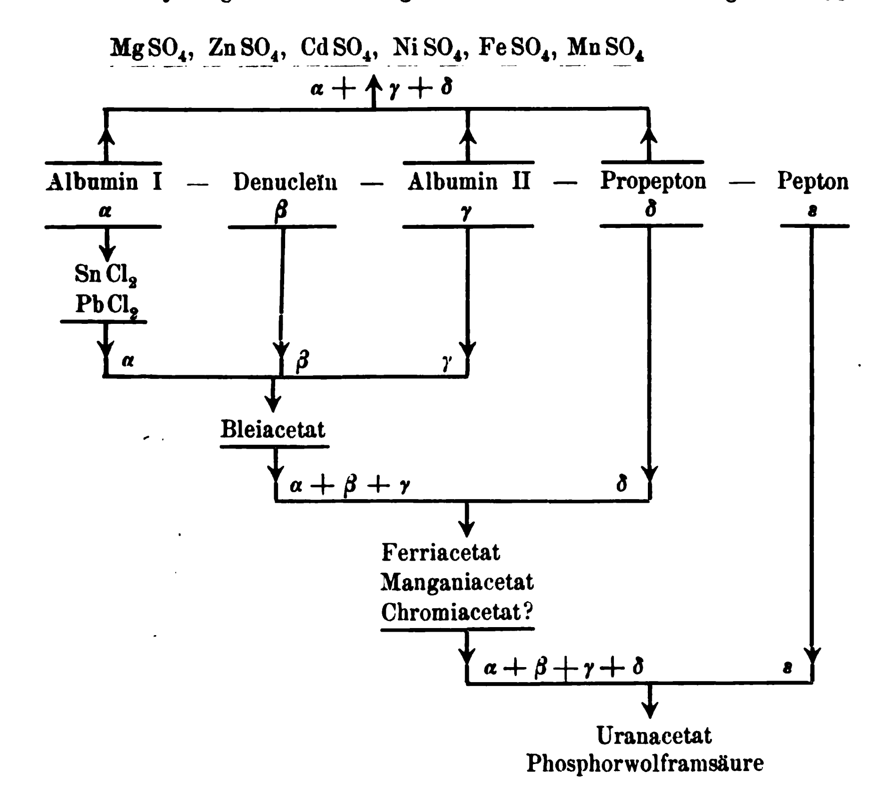
Gestützt einestheils auf Mendelejeff's Gesetz, anderntheils auf — wenn ich so sagen darf — die natürlichen Analogieverhältnisse der Metalle, suchte ich nun einige Salze aus, deren Analogie mit den oben genannten vier Fällungssalzen als ganz unbestritten anzusehen ist. Diese mussten dann, wenn die oben aufgestellte Annahme sich als gültig erwies, die gleiche Menge Stickstoff fällen. Am einfachsten dürfte der Grundplan meiner Versuche aus der nachstehenden schematischen Aufstellung hervorgehen:

---

[1]) Diese Zeitschrift **38**, 294.

[2]) Die Fällungsbedingungen für die Uran- und Phosphorwolframsäurefällungen sind freilich nicht die gleichen, aber die fällenden Stoffe sind auch nicht gleichartige Salze, wogegen die Metalle Ur und Wo nach Mendelejeff's Gesetz wohl zunächst als analog anzusehen sind.

[3]) Die Bezeichnung „absolut" ist am leichtesten aus folgendem Beispiele verständlich:
Ferriacetatfällung — Bleiacetatfällung = der absoluten Eisenfällung = Propepton.



Mehr Analogien werden schwerlich aufgestellt werden können, obwohl für eines der fällenden Salze — Bleiacetat — leider gar keine angeführt sind. Man wäre etwa nicht abgeneigt zu sagen, dass in den Acetaten von Ba, Sr und Ca eine dem Bleiacetat analoge Reihe vorliege und ich habe auch selber daran gedacht; aber worin sind eigentlich diese drei Metalle dem Blei analog ausser den Valenzverhältnissen und den Löslichkeitsverhältnissen der Sulfate? Auch nicht das Mendelejeff'sche Gesetz deutet irgendwie auf die Zulässigkeit einer solchen Analogieaufstellung. Dass ich bei der schematischen Aufstellung das Chromiacetat mit einem ? versehen habe, hat darin seinen Grund, dass die volle Analogie dieses Salzes mit dem Ferriacetat mir etwas zweifelhaft scheint, indem das Chrom in seinen Oxydverbindungen sich bedeutend näher der Aluminiumgruppe als der eigentlichen Eisengruppe anschliesst. Ich war deshalb der Ansicht, dass die Chromiacetatfällung voraussichtlich ganz andere Resultate geben müsse als die

Fällungen mit dem Ferriacetat und dessen wirklichem Analogon, dem Manganiacetat.

Die Zinnfällung und ihre Analogen.

Dass die Zinnfällung bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen werden soll, wurde schon früher gezeigt[1]) und schon aus diesem Grund scheint es mir gerechtfertigt zu folgern, dass Fällungen mit Chloriden überhaupt bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen werden sollen. Um indessen die Gültigkeit dieser Behauptung auch für das Bleichlorid zu zeigen, wurden einige vergleichende Versuche angestellt, deren Ergebnisse, als Procente der gesammten Stickstoffmenge berechnet, in der hier folgenden Tabelle verzeichnet sind:

	Fällung mit $SnCl_2$	Fällung mit $PbCl_2$ kalt	Fällung mit $PbCl_2$ siedend	Zulässiger Fehler in %
I	7,0	7,1	5,0	0,8
II	7,0	5,9	4,5	0,8
III	5,3	8,1	5,2	0,7
Durchschnittszahl	6,4	7,0	4,9	0,8

Es ist hieraus deutlich ersichtlich, dass die siedende Fällung ein bedeutend niedrigeres Resultat gibt als die kalte. Für 25 *cc* Proteïnlösung von ungefähr gewöhnlicher Stärke — 10 *cc* enthaltend eine circa 5 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Säure entsprechende Stickstoffmenge — wurden 20 *cc* gesättigter Bleichloridlösung verwendet. Der hierdurch gebildete Niederschlag sammelt sich (für Bier und Würze) leicht bei mehrstündigem Stehenlassen und lässt sich mit kaltem Wasser leicht auswaschen, ist aber in verdünnten mineralischen Säuren (zum Beispiel in wenigen Tropfen normaler Salzsäure) überaus leicht löslich, wogegen verdünnte organische Säuren nicht auf ihn zu wirken scheinen.

Die Ferriacetatfällung und ihre Analogen.

Dass es mir möglich war, die nachfolgenden Versuche mit Manganiacetat anzustellen, dafür sei es mir erlaubt, hier Herrn Professor Dr. O. T. Christensen meinen herzlichsten Dank abzustatten, indem er die Freundlichkeit hatte, mir die nöthige Menge dieses Salzes zu überlassen.[2]) Die Fällung wurde in folgender Weise ausgeführt: 20 *cc*

[1]) Diese Zeitschrift **33**, 273.
[2]) Ueber die Darstellung siehe Journ. f. prakt. Chemie [2] **28**, 20.

Proteïnlösung wurden mit 100 *cc* Wasser versetzt und zum Sieden erwärmt. Die siedende Flüssigkeit wurde unter stetem Umrühren mit einer ebenfalls siedenden Lösung von 0,8 *g* Manganiacetat in 1,8 *cc* Eisessig versetzt, worauf ich die Flüssigkeit wieder aufkochen liess. Der auf einem Filter gesammelte Niederschlag wurde, wie die Eisenfällung, mit siedendem Wasser ausgewaschen. Da diese Fällung indessen in einer viermal so starken essigsauren Flüssigkeit als die Eisenfällung vorgenommen wird, ist es allerdings denkbar, dass die Resultate durchgängig etwas niedriger ausfallen mussten als die der entsprechenden Ferriacetatfällungen.

Was die Chromfällungen anlangt sei nur bemerkt, dass die benutzte Chromiacetatlösung nicht rein war, indem sie durch Auflösung von 25 *g* Chromalaun in 200 *cc* Wasser und Versetzen dieser Lösung mit einer Lösung von 38 *g* normalem Bleiacetat in 100 *cc* Wasser hergestellt war. Nachdem das gebildete Bleisulfat sich gesetzt hatte, wurde die Lösung von Chromiacetat und Kaliumacetat abfiltrirt. Von dieser Lösung wurde für jede Fällung ein ungefähr eben so grosser Rauminhalt als der der abgemessenen Proteïnlösung verwendet.

Die Magnesiumsulfatfällung und ihre Analogen.

Bei den Fällungen mit den Analogen des Magnesiumsulfats wurde die für die Fällung mit diesem Salze früher gegebene Vorschrift [1]) genau befolgt. Auch das Auswaschen der auf dem Filter gesammelten Niederschläge wurde mit gesättigten und mit Essigsäure schwach angesäuerten Lösungen des betreffenden Salzes vorgenommen. Da man recht oft die Sättigungsfällung mit Natriumsulfat angewendet findet, beschloss ich auch dieses Salz in die Versuchsreihe mit ein zu beziehen, indem hiermit gearbeitet wurde, ganz als ob es eines der Sulfate der Magnesiumgruppe wäre.

Nachfolgende Tabelle zeigt die Ergebnisse der mit den oben genannten Salzreihen angestellten Versuche, der Stickstoff der Fällungen ist in Procente der gesammten Stickstoffmenge berechnet. In der ersten Colonne der Tabelle findet man die Stärke der Proteïnlösung, indem die da angeführte Zahl die zur Titrirung der in 10 *cc* Proteïnlösung vorhandenen gesammten Stickstoffmenge erforderliche Quantität (*cc*) $^1/_{10}$ Normal-Säure angibt. Der zulässige procentische Fehler (siehe die letzte Colonne) ist auf dieselbe Weise wie früher berechnet.[2])

---

[1]) Diese Zeitschrift **35**, 290.
[2]) Diese Zeitschrift **36**, 646.

Art	No.	10 cc Lösung = cc $^1/_{10}$ N.-Säure	Fällung mit Chloriden von		Fällung mit Bleiacetat	Fällung mit Acetaten von		
			SnO	PbO		Fe_2O_3	Mn_2O_3	Cr_2O_3
Bier	I	5,96	7,0	7,1	16.0	26,8	—	0,0
	II	5,86	7,0	5,9	16,3	29,4	—	—
	III	5,86	7,4	7.9	15,6	24.9	23,2	—
	IV	7,50	5,3	6,9	12,9	22,7	—	—
	V	6,02	5,2	—	15,0	28,2	26,6	—
Würze	VI	7,24	5,3	8,1	14,9	25,4	22,2	0,4
	VII	6,19	5,5	8,6	15.6	26,5	21,4	—
	VIII	7,20	6,9	8,9	14.0	25,0	19,9	1,4
	IX[1])	1,35	—	—	—	—	—	—
Witte's Pepton	X	22,92	• × 0,3	0,4	—	—	—	—
	XI	4,95	× 1,6	× 2,0	—	×× 62,2	×× 61,8	—
Diastase von Merck	XII	3,47	—	—	—	×× 77,2	77,2	—
	XIII	4,48	× 27,1	—	—	—	×× 78,9	—
	XIV	4.70	× 30.7	—	—	×× 78,0	×× 78,5	×× 10,7
Eieralbumin	XV	2,70	× 87.7	—	—	×× 97.8	×× 93,9	—
	XVI	4,80	× 89,6	—	×× 87.6	×× 95.8	×× 93.8	×× 84.4
Milch	XVII	5,83	—	—	—	×× 93,1	90,5	—
	XVIII	5,57	× 83,6	—	×× 92.2	×× 92,0	×× 90.2	—
	XIX	6.28	× 82,8	—	×× 93,3	×× 92.4	×× 90,8	×× 80,4

[1]) Bei diesem Versuche wurde eine grössere Portion Trubsackwürze mit Essigsäure angesäuert und darauf bei 36° mit Magnesiumsulfat gesättigt. Der hierdurch entstandene Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt und mit einer gesättigten Magnesiumsulfatlösung ausgewaschen. Dann wurde der Niederschlag in Wasser gelöst, mit welcher Lösung die oben genannten Fällungen dann vorgenommen wurden.

×) Diese Marke gibt an, dass die Fällung unter Zusatz von Calciumchlorid ausgeführt wurde, siehe diese Zeitschrift **36**, 649—650.

××) Diese Marke bezeichnet, dass die Fällung unter Zusatz von Natriumphosphat ausgeführt wurde.

Fällung mit Uranacetat	Fällung in essigsaurer Flüssigkeit durch Sättigung — bei 33—36° — mit Sulfaten von							Zulässiger Fehler in %
	MgO	ZnO	CdO	NiO	FeO	MnO	Na_2O	
36,2	17.4	14,8	16,4	13,9	13.9	19,0	13.1	0,8
36,5	—	—	—	—	—	—	—	0,8
35,8	17,6	17.1	15,9	14,2	13,3	21,1	22,0	0,6
33,2	—	—	—	—	—	—	—	0,5
38,3	18.2	—	—	—	—	—	—	0,7
35,1	16,0	14,2	13,8	14,9	19,2	16,0	14,6	0,7
35,1	17,7	17,0	14.1	14.9	14.1	17,9	19,9	0.7
33.8	17,3	—	—	—	—	—	—	0,7
—	79.3	75,2	71,5	75,2	72,2	83,0	83,0	3,0
54,0	49.7	46,8	—	—	53,9	51,8	—	0,2
61,6	51.1	51,1	49,3	41,0	49.3	59,4	59,4	0,8
86,0	54,2	—	49.1	—	55,9	54,5	49,9	1,1
86.9	58,0	56.9	—	—	—	—	—	0,9
86.1	60.4	58,3	—	—	—	—	—	1,1
97.0	93,9	90,7	76,5	74.6	80,4	93,9	92,0	1,5
94.7	94,8	—	—	—	—	—	—	1,0
91,5	92.3	87,8	—	—	88.8	92,3	91,3	0,9
92,0	92.0	92,0	—	—	—	—	—	0,9
93,2	92.4	—	—	—	—	—	—	0,8

Zur Erleichterung der Uebersicht, um die Tabelle gewissermaassen in ihren gröberen Hauptzügen darzustellen, habe ich die Durchschnittszahlen berechnet für diejenigen Versuche, wo die Parallelbestimmungen für die ganze Reihe analoger Salze durchgeführt wurden:

	Chloride von		Acetate von		Sulfate von						
	SnO	PbO	Fe_2O_3	Mn_2O_3	MgO	ZnO	CdO	NiO	FeO	MnO	Na_2O
Durchschnittszahl	5,1	6,4	63,0	60,8	41,8	40,0	38,2	35,5	37,5	44,3	43,4

Ausser den hier angeführten gleichartigen Salzen analoger Metalle liess ich die Versuche auch andere Salzreihen, theils analoger, theils auch nicht analoger Metalle, umfassen, indem ich dafür hielt, dass hierdurch erhöhte Klarheit erreicht werden müsse, einestheils — für die analogen Metalle — durch positive Resultate, anderntheils — für die nicht analogen Metalle — durch negative Ergebnisse. Diese Versuche welche übrigens neben den früher genannten ausgeführt wurden und demnach geradezu mit diesen zusammengehalten werden können, umfassten die folgenden sechs Salzreihen:

I. Wie bekannt zeigen die Cuprisalze gewissermaassen analoge Verhältnisse mit den Salzen der Metalle der Magnesiumgruppe und der erweiterten Magnesiumgruppe, ohne dass jedoch diese Metalle sich als wirkliche Analoge bezeichnen lassen — vergleiche auch Mendelejeff's Gesetz. Es war demnach auch nicht zu erwarten, dass Kupfersulfat bei Sättigung dieselben Proteïne wie das Magnesiumsulfat und dessen Analoge ausfälle; einige Versuche mussten nähere Aufklärung geben. Die Sättigungsfällungen mit dem Kupfersulfat wurden in ganz derselben Weise wie die früher erwähnten Sättigungsfällungen ausgeführt.

II. Es schien mir auch von Bedeutung zu sein, zu untersuchen, wie die Fällung mit Kupfersulfat sich stellen würde, wenn sie unter Kochen und ohne Sättigung der Proteïnlösung mit dem Salze ausgeführt wurde. Als Parallelversuche — nicht analoge — wurden ähnliche Fällungen mit Ferrosulfat vorgenommen. Zu diesen Fällungen wurden 10 procentige Lösungen der beiden Sulfate verwendet und 25 *cc* Proteïnlösung mit 10 *cc* Salzlösung versetzt. Die Fällungen wurden unter Kochen ausgeführt, da bei gewöhnlicher Temperatur in der Regel gar keine Fällung erfolgte. Die gebildeten Niederschläge wurden in gewöhnlicher Weise gesammelt und mit kaltem Wasser ausgewaschen.

III. Drei Metalle, welche gleichsam eine natürlich steigende, aber nicht analoge Reihe bilden, sind Blei, Kupfer und Quecksilber. Es schien mir deshalb natürlich, mit gleichartigen Salzen von diesen vergleichende Versuche vorzunehmen, und zwar theils mit:

a) den Chloriden, welche in 5 procentigen Lösungen (Bleichlorid als gesättigte Lösung, siehe früher) verwendet wurden. Von den Chloriden des Kupfers und des Quecksilbers wurden je 25 *cc* Proteïnlösung mit 5—10 *cc* versetzt. Die Fällungen wurden wie die Bleichloridfällungen bei gewöhnlicher Temperatur vorge-

nommen, nachdem auch hier Versuche dargethan hatten, dass die siedende Fällung etwas niedrigere Resultate gab. Siehe folgende Tabelle:

No.	Gefällt mit $HgCl_2$		Zulässiger Fehler in %
	kaltem	siedendem	
I	17,2	12,4	0,8
VI	17,7	12,1	0,7
Durchschnittszahl	17,5	12,3	0,8

b) theils mit den Acetaten, welche in circa 10 procentigen Lösungen verwendet wurden. Für je 25 *cc* Proteïnlösung wurden 5—10 *cc* Acetatlösung (Bleiacetat jedoch wie in früheren Arbeiten angeführt) gebraucht und die Fällungen durch Kochen vorgenommen.

Die Fällungen mit $HgCl_2$ wurden mit einer circa 0,5 procentigen Sublimatlösung, alle übrigen hier erwähnten Fällungen mit kaltem Wasser ausgewaschen.

Nachfolgende Tabelle zeigt wenigstens für das Kupferacetat, dass die siedende Fällung der kalten vorzuziehen ist. Für das Quecksilberacetat scheint es fast gleichgültig, ob man kalte oder warme Fällung anwendet:

No.	Fällung mit $CuAc_2$		Fällung mit $HgAc_2$		Zulässiger Fehler in %
	kaltem	siedendem	kaltem	siedendem	
I	19,9	25,4	40,1	43,5	0,8
II	20,8	24,3	47,0	46,3	0,8
VI	—	—	40,5	39,7	0,7
XII	—	—	84,8	87,1	1,1
Durchschnittszahl	20,4	24,9	53,1	54,2	0,9

Ausser den Versuchen mit den hier genannten vier Reihen gleichartiger Salze nicht analoger Metalle beschloss ich noch einige Fällungen mit zwei Reihen gleichartiger Salze analoger Metalle vorzunehmen, nämlich mit den Acetaten von:

IV. den Oxyden **BaO, SrO** und **CaO**. Diese Salze wurden in 10 procentigen Lösungen benutzt und die Fällungen unter Kochen

ausgeführt — weder Bier noch Würze gibt bei gewöhnlicher Temperatur Ausscheidung mit diesen Salzen (höchstens wird die Flüssigkeit ein wenig schleierig), wogegen während des Siedens der Flüssigkeit sich ein ziemlich reichlicher, flockiger Niederschlag bildet — indem 25 *cc* Proteïnlösung mit 10 *cc* Salzlösung versetzt wurden. Die gebildeten Niederschläge wurden sämmtlich mit kaltem Wasser ausgewaschen;

V. und von den Oxyden **ZnO, CoO, FeO** und **MnO**. Diese Salze, wurden in 10 procentigen Lösungen verwendet; je 25 *cc* Proteïnlösung wurden mit 5 *cc* dieser Lösungen versetzt. Die Fällungen wurden wie alle früheren Acetatfällungen unter Kochen vorgenommen und die ausgeschiedenen Niederschläge mit kaltem Wasser ausgewaschen.

Die Tabelle Seite 83 enthält die Ergebnisse aller dieser Versuche in gewöhnlicher Weise berechnet. Es sei hier bemerkt, dass die verschiedenen Tabellen sich direct mit einander zusammenhalten lassen, da die Versuchsnummer stets einen fortlaufenden Versuch bezeichnet. Nur deswegen habe ich die Resultate in zwei Haupttabellen gesammelt, weil ich die Uebersicht über die vielen Zahlen erleichtern wollte.

Als das eigentliche Hauptresultat der hier angeführten Zahlenreihen stellt sich heraus, dass meine eingangs gegenwärtiger Abhandlung aufgestellte Vermuthung (dass gleichartige Salze analoger Metalle bei annähernd gleichen Fällungsbedingungen die gleiche Quantität Proteïnstickstoff ausfällen) bestätigt worden ist, sowohl bei den positiven — mit Salzen analoger Metalle — als bei den negativen Versuchen — mit Salzen nicht analoger Metalle. In dieser Thatsache scheint mir eine theoretische Unterstützung oder ein Beweis dafür zu liegen, d a s s d i e f r ü h e r v o n m i r e r w ä h n t e n P r o t e ï n f ä l l u n g e n i n d e r T h a t, j e d e f ü r s i c h g a n z, b e s t i m m t e P r o t e ï n i n d i v i d u e n v e r t r e t e n.

Ausser diesem Resultate, welches das eigentliche Ziel der oben beschriebenen Versuchsreihen bildet, lassen sich indessen aus den gewonnenen Versuchszahlen noch einige allgemeine Regeln mit ziemlicher Sicherheit herleiten. Um dieselben möglichst klar und übersichtlich darzustellen, habe ich mich darauf beschränkt, sie in die nachfolgenden 9 Sätze zusammen zu fassen:

1. Um eine Proteïnfällung überhaupt als brauchbar bezeichnen zu können, muss die Anforderung gestellt werden, dass die Flüssigkeit sich von dem gebildeten Niederschlage ganz klar abfiltriren lässt. Bei der

Art	No.	Fällung mit Sulfaten von: bei Sättigung MgO	bei Sättigung CuO	ohne Sättigung CuO	ohne Sättigung FeO	Fällung mit Chloriden von: PbO	CuO	HgO	Fällung mit Acetaten von: PbO	CuO	HgO	CaO	SrO	BaO	ZnO	CoO	FeO	MnO	Zulässiger Fehler in %
Bier	I	17,4	4,5	—	—	7,1	0,0	17,2	16,0	25,4	43,5	3,8	2,2	1,5	—	—	—	—	0,8
	II	—	—	—	—	5,9	—	15,2	16,3	24,3	46,3	2,4	2,4	1,0	—	—	—	—	0,8
	III	17,6	4,5	—	—	7,9	0,4	14,8	15,6	27,2	—	—	—	—	—	—	—	—	0,6
	IV	—	—	—	2,0	6,9	—	12,1	12,9	23,7	—	—	—	—	6,5	—	—	—	0,5
	V	18,2	—	4,1	—	—	—	14,6	15,0	27,4	54,8	—	—	—	7,2	5,2	5,2	3,9	0,7
Würze	VI	16,0	—	—	—	8,1	—	17,7	14,9	—	39,7	4,0	0,6	0,3	—	—	—	—	0,7
	VII	17,7	—	5,9	—	8,6	—	18,8	15,6	28,2	53,5	—	—	—	7,2	4,2	6,6	2,6	0,7
	VIII	17,3	—	—	—	8,9	—	—	14,0	—	—	2,6	—	—	—	—	—	—	0,7
Witte's Pepton	X	49,7	—	2,9	—	0,4	0,0	36,0	—	14,2	—	—	—	—	3,5	0,7	1,1	0,9	0,2
	XI	51,1	—	2,0	2,9	×2,0	—	37,2	—	—	—	—	—	—	—	2,9	3,7	2,0	0,8
Diastase von Merck	XII	54,2	6,2	—	—	—	—	—	—	—	87,1	19,1	14,6	14,6	—	—	—	—	1,1
	XIII	58,0	—	23,7	22,8	—	—	74,9	—	××68,0	90,9	—	—	—	30,4	20,2	26,7	—	0,9
	XIV	60,4	22,0	—	—	—	×14,4	—	—	60,4	—	21,3	15,9	—	—	—	—	—	1,1
Eier-albumin	XV	93,9	—	80,2	—	—	—	90,8	—	—	—	—	—	—	86,2	84,7	84,7	81,6	1,5
	XVI	94,8	75,0	81,3	82,8	—	×81,3	90,6	××87,6	70,8	—	84,4	85,4	—	—	—	—	—	1,0
Milch	XVII	92,3	—	80,1	—	—	70,8	91,5	—	87,8	94,4	—	—	—	88,1	—	82,3	84,4	0,9
	XVIII	92,0	—	—	85,6	—	—	92,0	××92,2	90,2	92,0	—	—	—	87,1	86,5	83,8	70,7	0,9
	XIX	92,4	78,8	79,6	76,4	—	×75,6	—	××93,3	—	—	86,0	80,4	—	—	—	—	—	0,8

Zinnfällung kann das Filtrat natürlich sogleich ganz klar sein und dennoch, nach Stehenlassen an der Luft, trübe werden, indem etwas Zinnchlorid mit dem Sauerstoff der Luft unlösliche, basische Zinnoxydverbindungen bildet. Solche Verhältnisse müssen natürlich als ausserhalb dieser Regel fallend betrachtet werden.

2. Mit Rücksicht auf ihre Eigenschaft als proteïnfällende Stoffe lassen die Metalle sich naturgemäss in folgende vier Hauptgruppen zusammenfassen:

a) Leichte Metalle; specifisches Gewicht niedriger als 7.
b) Schwere, unedle Metalle.
c) Metalle, welche gewissermaassen ein Uebergangsglied zwischen unedlen und edlen Metallen bilden. Der Kürze halber bezeichne ich diese als »Uebergangsmetalle«. Hierzu gehört Hg allein.
d) Edle Metalle.

3. Was die Rolle anlangt, welche die Säure des fällenden Salzes bei der Fällung spielt, so stellt sich heraus, dass für dasselbe Metall das Acetat grösseres Fällungsvermögen als das Sulfat und letzteres wiederum ein wenig grösseres Fällungsvermögen als das Chlorid besitzt. Wenn also die Acetate einer analogen Reihe von Metallen nicht andere Proteïnstoffe als die wirklichen Albumine auszufällen vermögen, so können die entsprechenden Sulfate und Chloride auch keine anderen ausfällen und diese wahrscheinlich nicht einmal quantitativ.

4. Fällungen mit Acetaten und Sulfaten werden immer unter Kochen vorgenommen, während Fällungen mit Chloriden bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt werden.

5. Die leichten Metalle eignen sich nicht zur Ausfällung von Proteïnstoffen, da sie die wirklichen Albumine nur theilweise auszufällen vermögen. Das Fällungsvermögen scheint — für analoge Reihen — mit steigender Atomzahl abzunehmen. Siehe die mit den Acetaten der Oxyde Cr_2O_3, CaO, SrO und BaO gewonnenen Resultate und vergleiche dieselben mit Punkt 3.

6. Für die schweren, unedlen Metalle, welche die wichtigsten Fällungsmittel für die Proteïnstoffe umfassen, lassen sich folgende Regeln aufstellen:

a) Die Sulfate und Chloride der verschiedenen Oxyde fällen höchstens nur die wirklichen Albumine. Oft werden diese sogar nur sehr unvollständig gefällt.[1])

b) Die Acetate der Metalle der Magnesiumgruppe und der erweiterten Magnesiumgruppe fällen nur wirkliche Albumine. Zu bemerken ist, dass das Fällungsvermögen mit steigender Atomzahl abzunehmen scheint.

c) Die Acetate von PbO und dessen Analogen (?) fällen alle Proteïne bis auf die Propeptone (Albumosen) — diese nicht mit inbegriffen.

d) Die Acetate der analogen Oxyde Fe_2O_3 und Mn_2O_3 fällen alle Proteïne bis auf die wirklichen Peptone (diese werden nicht gefällt). Dass das Chromiacetat hiervon abweicht, habe ich schon früher bemerkt; siehe übrigens Punkt 5. Es sei hier nur noch bemerkt, dass das Fällungsvermögen des Kupferacetates für Bier und Würze mit dem des Ferriacetates zusammenzufallen scheint, während diese Fällung für die anderen untersuchten Proteïnlösungen etwas niedriger ausfällt als die Eisenfällung. Andererseits bildet das Kupferacetat mit verschiedenen Amin- und Amidsäuren leicht schwerlösliche, oft krystallinische Kupferverbindungen, was selbstverständlich bewirken muss, dass die Resultate fehlerhaft werden. Ich halte es demnach nicht für rathsam, bei quantitativen Proteïnfällungen Kupferacetat anzuwenden.

e) Das Uranacetat und die Phosphorwolframsäure, sowie etwa entsprechende Salze der Analogen dieser Metalle, fällen alle Proteïnstoffe. Das Uranacetat kann ausserdem bei Gegenwart von Phosphorsäure etwas Ammoniakstickstoff[2]) und Phosphorwolframsäure immer die gesammte Menge des Ammoniakstickstoffs ausfällen.[3])

---

[1]) Ich habe versucht die Bleichloridfällungen für alle benutzten Proteïnlösungen durchzuführen; bei den drei letzten Lösungen war es mir aber, selbst bei Benutzung eines Hülfssalzes, nicht möglich ein Resultat zu erreichen. Es sei hier nur noch bemerkt, dass ich mehrere Reihen qualitativer Versuche mit Lösungen der Chloride und Sulfate der Metalle der Magnesiumgruppe sowie der Oxyde R_2O_3 angestellt habe und dabei zu Resultaten gelangt bin, welche das oben Gesagte durchaus zu bestätigen scheinen.

[2]) Diese Zeitschrift **33**, 287.

[3]) Diese Zeitschrift **22**, 329.

7. Die Uebergangsmetalle, unter welche, wie früher bemerkt, unter diesen Verhältnissen das Quecksilber allein zu rechnen ist, zeigen folgende Fällungsverhältnisse:

a) Das Chlorid fällt — wo die Verhältnisse eine Vergleichung zulassen — eine, der durch das Bleiacetat gefällten, analoge Stickstoffmenge, also alle Proteïne bis auf die Propeptone. Mit Rücksicht auf diese Fällung ist zu bemerken, dass sie nach der für die Uranfällung angeführten Reactionsgleichung [1]), d. h. in aschenfreien Proteïnlösungen, zu verlaufen scheint, was auch zum Theil dadurch bestätigt wird, dass bei Zusatz von Calciumchlorid die Fällung fast ganz ausbleiben kann.

b) Das Acetat erweist sich als alle Proteïne, ausserdem aber auch noch grössere oder kleinere Mengen gleichzeitig vorhandener Amin- und Amidsäuren, ausfällend. Es darf dies indess nicht wundern, da bekannter Maassen Quecksilber mit vielen Amin- und Amidverbindungen in Essigsäure schwer- oder unlösliche Verbindungen eingeht. Meines Dafürhaltens eignet sich deshalb dieses Salz in noch geringerem Grade als Kupferacetat für quantitative Ausfällung von Proteïnstoffen.

8. Edle Metalle. Wiewohl ich mit keinem Salze dieser Metalle Fällungsversuche angestellt habe, glaube ich doch mit Sicherheit annehmen zu dürfen, dass solche Salze sich für quantitative Proteïnfällungen gar nicht eignen, theils wegen der Leichtigkeit, mit welcher diese Oxyde sich zu freiem Metalle reduciren lassen, theils auch aus dem Punkt 7, b angeführten Grunde.

9. Zur Unterscheidung von sämmtlichen oben erwähnten eigentlichen Fällungen scheinen mir diejenigen Fällungen, welche durch Sättigung einer Proteïnlösung mit einem Salze entstehen, als uneigentliche bezeichnet werden zu können, indem diese wahrscheinlich kaum durch eine wirkliche chemische Reaction bedingt sind, sondern vielmehr davon herrühren, dass das Lösungsmittel der Proteïnstoffe auf andere Weise in Beschlag genommen wird. Was nun diese Fällungen anbelangt, so scheint mir aus den Versuchen hervorzugehen, dass nicht allein die Sulfate der Metalle der Magnesiumgruppe und der erweiterten Magnesiumgruppe, sondern wahrscheinlich alle leicht löslichen Sulfate

[1]) Diese Zeitschrift **36**, 661.

alle Albumine und Propeptone (Albumosen) ausfällen, wenn die mit Essigsäure schwach angesäuerte (circa 0,5 % Essigsäure) Proteïnlösung mit dem betreffenden Sulfat bei 33—36 ° gesättigt wird. In Anbetracht der Seite 79 angeführten Durchschnittszahlen der Versuche mit den Sulfaten der Magnesiumgruppe und der erweiterten Magnesiumgruppe scheint es mir ausserdem berechtigt hinzuzufügen, dass das Fällungsvermögen bei diesen Salzen mit steigender Atomzahl abnimmt.

Kopenhagen, 1897.

Ueber die Methoden der Feinheitsbestimmung der Mehle.

Von

Dr. Victor Vedrödi.

Im Jahrgange 1893, S. 691 der Zeitschrift für angewandte Chemie machte ich die Mittheilung, dass der Aschengehalt der Mehle zum Feinheitsgrade derselben in einem bestimmten fixen Verhältnisse steht und um so grösser ist, je mehr Kleienbestandtheile dieselben enthalten, also je geringwerthiger sie sind, und dass man durch die Bestimmung des Aschengehaltes im Stande ist, den Feinheitsgrad des Mehles zu bestimmen. Ich machte den Vorschlag, statt des bisher üblichen Augenmaasses die Mehle auf Grundlage ihres Aschengehaltes zu nummeriren und gab gleichzeitig die Grenzwerthe an, welche zur Beurtheilung einer jeden Mehlart maassgebend sein können.

Im Jahrgange 1895, S. 663 derselben Zeitschrift bemerkt hierauf Dr. S. Cerkez, dass die Nummerirung der Mehle nach ihrem Aschengehalte sehr nachtheilig wäre für Mühlen, die mit Mühlsteinen arbeiten, indem der Aschengehalt in den Mehlen an und für sich sehr gering ist und



schon einige Centigramme des vom Mühlsteine herrührenden Sandes hinreichen, um ein Mehl bezüglich der Feinheit um einige Nummern niedriger zu setzen und er schlägt vor, statt der Asche den Oelgehalt des Mehles als Grundlage der Nummerirung zu benutzen, indem nach seiner Beobachtung das Mehl um so mehr Oel enthält, je geringwerthiger dasselbe ist. Als Grenzwerthe dienen hierbei für

No. 0	von	0,60	bis	0,95	No. 5	von	1,46	bis	1,62
No. 1	«	0,96	«	1,05	No. 6	«	1,63	«	1,84
No. 2	«	1,06	«	1,15	No. 7	«	1,85	«	2,50
No. 3	«	1,16	«	1,25	No. 8	«	2,51	«	3,45
No. 4	«	1,26	«	1,45					

Bei der Feinheitsbestimmung nach meiner Methode schlug ich hingegen vor, folgende Grenzwerthe des Aschengehaltes zu acceptiren und zwar für

No. 0	von	0,24	bis	0,34	No. 5	von	0,61	bis	0,70
No. 1	«	0,35	«	0,39	No. 6	«	0,71	«	1,16
No. 2	«	0,40	«	0,43	No. 7	«	1,17	«	1,80
No. 3	«	0,44	«	0,52	No. 8	«	1,81	«	3,15
No. 4	«	0,53	«	0,60					

Um mich zu überzeugen, nach welcher der beiden Methoden der Feinheitsgrad der Mehle zuverlässiger und genauer bestimmt werden kann untersuchte ich zuerst 325 Mehle die ich von 34 aus den verschiedensten Gegenden Ungarns stammenden Mühlen erhielt [1]) und constatirte hierdurch, in wie ferne der von den betreffenden Mühlen bezeichnete Feinheitsgrad mit demjenigen Feinheitsgrade übereinstimmt (oder von demselben abweicht), welchen man nach meiner Methode auf Grundlage des Aschengehaltes erhalten hätte. Andererseits bestimmte ich in mehr als 50 Mehlen neben der Asche auch den Oelgehalt mit dem Extractionsapparate von Soxhlet unter Benutzung von Petroleumäther und stellte den nach beiden Methoden erhaltenen Feinheitsgrad dem von Seite der Mühlen bezeichneten Feinheitsgrade gegenüber. Ich erhielt die in der folgenden Tabelle aufgeführten Resultate:

[1]) Molnárok lapja 1897, S. 24.

No.	Abstammung des Mehles	Aschengehalt	Oelgehalt	Feinheitsgrad		
				Marke der Mühle	Nach Cerkez	Nach Vedrödi
1	Arad, Gebrüder Neumann	0,33	0,70	0	0	0
2	" " "	0,36	1,08	1	2	1
3	" " "	0,37	0,98	2	1	1
4	" " "	0,53	1,19	3	3	4
5	" " "	0,57	1,43	4	4	4
6	" " "	0,61	1,29	5	4	5
7	" " "	0,72	1,45	6	5	6
8	" " "	1,93	3,02	7	8	8
9	" " "	2,09	2,01	8	7	8
10	Arad Szèchènyi Mühle	0,34	0,94	0	0	0
11	" " "	0,38	0,90	1	0	1
12	" " "	0,42	0,90	2	0	2
13	" " "	0,48	1,22	3	3	3
14	" " "	0,52	1,34	4	4	3
15	" " "	0,59	1,32	5	4	4
16	" " "	0,86	1,42	6	5	6
17	" " "	1,20	1,98	7	7	7
18	" " "	1,70	2,32	7a	7	7
19	" " "	2,72	3,19	8	8	8
20	Györ (Raab) H. Back Dampfmühle	0,20	1,11	0	2	0
21	" " " "	0,26	1,33	1	4	0
22	" " " "	0,32	1,41	2	4	0
23	" " " "	0,36	1,19	3	3	1
24	" " " "	0,53	1,47	4	5	4
25	" " " "	0,68	1,59	5	5	5
26	" " " "	0,80	1,88	6	7	6
27	" " " "	1.38	2,60	7	8	8
28	" " " "	2,27	3,16	8	8	8
29	Losoncz-Hatvaner Dampfmühle	0,24	1,08	0	2	0
30	" " "	0,36	0,87	1	0	1
31	" " "	0,42	0,76	2	0	2
32	" " "	0,47	0,85	3	0	3
33	" " "	0,55	1,16	4	3	4
34	" " "	0,61	1,20	5	3	5
35	" " "	0,62	2,23	6	7	5
36	" " "	0,91	1,63	7	6	6
37	" " "	1,31	2,10	7a	7	7
38	" " "	2,26	3,28	8	8	8

No.	Abstammung des Mehles	Aschengehalt	Oelgehalt	Feinheitsgrad		
				Marke der Mühle	Nach Cerkez	Nach Vedrödi
39	Magyar Óvàr Erzherz. Dampfmühle	0,36	0,81	0	0	1
40	" " " "	0,36	0,88	1	0	1
41	" " " "	0,52	1,12	2	2	3
42	" " " "	0,49	1,80	3	6	3
43	" " " "	0,59	1,32	4	4	4
44	" " " "	0,61	1,10	5	2	5
45	" " " "	0,79	1,42	6	4	6
46	" " " "	1,11	1,67	7	6	6
47	" " " "	2,21	3,20	8	8	8
48	Rozsnyó Schlosser'sche Dampfmühle	0,34	0,87	0	0	0
49	" " "	0,34	1,19	1	3	0
50	" " "	0,42	1,21	2	3	2
51	" " "	0,46	1,39	3	4	3
52	" " "	0,48	1,87	4	7	3
53	" " "	0,70	1,73	5	6	5
54	" " "	0,84	2,05	6	7	6
55	" " "	1,26	2,76	7	8	7
56	" " "	1,48	3,02	8	8	7

Nach den in der obigen Tabelle enthaltenen Daten ist bei der Untersuchung von 56 Mehlarten zwischen den daselbst angeführten Feinheitsbestimmungen die nach 3 Methoden durchgeführt wurden:

1. Eine vollständige Uebereinstimmung in 12 Fällen vorgekommen, in Procenten ausgedrückt macht dieses 21 %.

2. Eine Uebereinstimmung zwischen der Feinheitsnummer der Mühle und der von Cerkez kommt in 19 Fällen vor, es macht dieses auf 100 berechnet 33,9 %.

3. Eine Uebereinstimmung zwischen der Feinheitsmarke der Mühle und der von mir nach meiner Methode durchgeführten kommt in 40 Fällen vor; es macht dieses 71,4 %.

Wenn wir die von Seite der Mühlen durchgeführten Feinheitsbestimmungen mit den nach Cerkez durchgeführten mit einander vergleichen, so finden wir bei

No.	Abstammung des Mehles	Feinheitsmarke der Mühle	Feinheitsmarke nach Cerkez
12	Der Arader Széchényi Mühle	2	0
20	Der Raaber Dampfmühle	0	2
21	" " "	1	4
22	" " "	2	4
31	Der Losoncz-Hatvaner Mühle	2	0
32	" " " "	3	0
34	" " " "	5	3
41	Der Magyar Óvárer Mühle	3	6
44	" " " "	5	2
45	" " " "	6	4

Es sind dieses Differenzen von mehreren Nummern bald pro bald contra, welche mir den Muth nehmen würden, den Oelgehalt als Grundlage der Feinheitsbestimmungen zu empfehlen.

Auch nach meiner Methode durchgeführte Bestimmungen ergaben Differenzen zwischen der Feinheitsnummer der Mühle und der meinigen, es kommen diese jedoch verhältnissmässig sehr selten vor, auch sind die Differenzen weit geringer, und es kann mit Recht vorausgesetzt werden, dass die Feinheitsbestimmung der nach Augenmaass arbeitenden Mühlen nicht die richtige war.

Zum Schlusse muss ich noch erwähnen, dass unsere Dampfmühlen fast ausnahmslos neben Stahlwalzen auch Mühlsteine benutzen, und dass meine Analysen eclatant beweisen, dass der Sand der Mühlsteine auf den Aschengehalt der Mehle keinen Einfluss hatte, indem die nach meiner Methode durchgeführten Bestimmungen und erhaltenen Feinheitsnummern dort, wo Differenzen waren, fast ausnahmslos, wenigstens in den überaus meisten Fällen, um 1 selten um 2 Nummern günstiger waren, also ein feineres Mehl anzeigten als die der betreffenden Mühle: ein Beweis dafür, dass bei Anwendung meiner Methode die mit Mühlsteinen arbeitenden Mühlen durchaus nicht im Nachtheile wären, wie dieses Cerkez befürchtete.

Die Feinheitsbestimmung der Mehle nach meiner Methode ist so einfach, dass dieselbe in jeder Dampfmühle ganz leicht ausgeführt werden

kann; ich benutzte dazu eine analytische Wage (die bei 100 *g* Belastung $^1/_2$ *mg* anzeigt) sammt den hierzu erforderlichen Gewichten, einen Muffelofen nach Fletcher, in welchem gleichzeitig 6 Schmelztiegel Platz hatten, 6 Porzellanschmelztiegel (ohne Deckel) und einen Exsiccator für 6 Schmelztiegel; es ist dieses eine Geringfügigkeit dem grossen Capitale gegenüber mit dem unsere Dampfmühlen arbeiten. Die Handhabung der analytischen Wage erlernt ein intelligenter Mann in einer halben Stunde.

Ich machte immer gleichzeitig 6 Proben, wog zu diesem Zwecke von jeder Sorte der zu untersuchenden Mehle circa 5 *g* gleich im Tiegel genau ab, stellte dieselben in den Muffelofen und es genügte eine einzige Gasflamme, um das Mehl in 6—8 Stunden so weit zu verbrennen, dass der Inhalt des Tiegels von jedem Kohlenrestchen frei, beinahe ölig gelb aussah. Nach dem Auskühlen im Exsiccator wurden die Tiegel neuerdings gewogen. Zur nächsten Verbrennung liess ich das Innere der Tiegel mit ein wenig Salzsäure aufwärmen und nach dem Ausspülen mit destillirtem Wasser zur Entfernung der Feuchtigkeit auf einer Asbestplatte nochmals gut erhitzen. — Platintiegel hierzu zu benutzen, ist überflüssig, indem bei Anwendung eines Muffelofens die Porzellantiegel — was Haltbarkeit anbelangt — nichts zu wünschen übrig lassen. Ich machte bei meinen Mehluntersuchungen über 300 Verbrennungen in 6 Tiegeln und es gingen mir hierbei nicht mehr als 4 Tiegel zu Grunde, trotzdem ich dieselben beinahe immer ohne vorher anzuwärmen gleich in den zur Rothgluth erhitzten Ofen einstellte.

Colorimetrische Rauchdichtebestimmung.

Von

Dr. P. Fritzsche.

Um die Dichte des aus Schornsteinen entweichenden Rauches zu bestimmen, saugt man gewöhnlich ein abgemessenes Volumen der Abgase durch ein mit Asbest beschicktes Glasrohr und bestimmt dann den vorhandenen Kohlenstoff indem man das Röhrchen im Sauerstoff- oder Luftstrome glüht und die entstandene Kohlensäure ermittelt. Das Verfahren ist zeitraubend und kann nur im Laboratorium zu Ende geführt werden, was gerade hier besonders unangenehm empfunden wird, wo es häufig wünschenswerth ist, augenblicklich Resultate zu erhalten. Das

folgende colorimetrische Verfahren ist einfach und überall leicht auszuführen.

Ein Glasrohr von etwa 10 *mm* lichter Weite und 150 *mm* Länge (Asbestfilterrohr wie bei der Invertzuckerbestimmung gebräuchlich) wird mit 2 *g* lockerer Cellulose (Nitrircellulose) beschickt. Durch ein kurzes Stück Gummischlauch verbindet man es mit einem eben so weiten Glasrohre, dessen Länge so zu bemessen ist, dass es ein Stück in das Innere des Canals oder Schornsteins hineinragt, wenn es durch ein Loch in der Wand desselben eingeführt wird. Das verjüngte Ende des Röhrchens wird mit einem Schlauche an einen Aspirator angeschlossen, welcher die Menge der angesaugten Luft zu messen gestattet. Ist der Apparat zusammengestellt, so setzt man den Aspirator in Thätigkeit und saugt 10—20 *l* Abgas durch die Cellulose. Der Voluminhalt der Rohrleitung, welche ja mit Luft gefüllt war, als der Versuch begann, kann bei Berechnung des Resultates von der Literzahl des Abgases in Abzug gebracht werden. Nach Beendigung des Versuchs nimmt man die Röhren auseinander, hebt mit einer Pincette die oberste schwarze Celluloseschicht aus dem Rohre und bringt sie in eine weithalsige Stöpselflasche von etwa 300 *cc* Inhalt. Mit der nur wenig gefärbten übrigen Cellulose wischt man beide Röhren unter Zuhülfenahme eines Wischstockes gut aus, so dass der gesammte Russ in die Cellulose kommt, bringt sie ebenfalls in die Stöpselflasche giesst 200 *cc* Wasser darauf und schüttelt einige Zeit kräftig durch, so dass ein gleichmässig grau gefärbter Brei entsteht. Um aus der Färbung dieses Breies die Russmenge, welche darin enthalten ist, beurtheilen zu können, giesst man ihn in ein 40—50 *mm* weites Proberohr mit rundem Boden und vergleicht die Farbe mit den Färbungen einer Scala, welche man sich zuvor angefertigt hat.

Die Scala wird erhalten, indem man in verschiedenen Flaschen je 2 *g* Cellulose mit 5, 10, 15, 20, 25 und 30 *mg* Russ vermischt, 200 *cc* Wasser zugibt, gut durchschüttelt und die Färbung derselben mit der Färbung von Papierabschnitten vergleicht, welche man durch Tuschen verschieden abgetönt hat. Die runden Papierscheiben werden auf der Rückseite gummirt und müssen völlig trocken sein, wenn man sie mit den Probemischungen vergleicht; am besten legt man sie beim Vergleich auf dasselbe Papier, auf welches man sie aufzukleben beabsichtigt. Hat man die richtigen »Normalfärbungen« herausgefunden, so notirt man den entsprechenden Russgehalt auf den Scheiben und klebt sie auf eine Papptafel.

Will man eine grössere Anzahl Russbestimmungen hinter einander machen, so braucht man sich nur eine Anzahl Röhren mit Cellulose zu füllen und kann dann das Resultat in wenigen Minuten nach dem Versuche haben.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium Fresenius zu Wiesbaden.

Ueber die Untersuchung der Glühkörper des Handels.

Von

E. Hintz.

Die Untersuchung der Glühkörper des Handels wird wohl stets zu dem Zweck ausgeführt, um die Substanzen zu bestimmen, welche auf das Lichtemissionsvermögen und die Widerstandsfähigkeit der Glühkörper einen Einfluss auszuüben vermögen. Derartige Untersuchungen lassen sich sicher, wenn auch unter sehr erheblichem Zeitaufwand, bewerkstelligen, sofern man die Methoden zur Anwendung bringt, welche ich gemeinsam mit R. Fresenius[1]) und H. Weber[2]) geschildert habe.

Die Glühkörper des Handels sind nun heute fast ausnahmslos Thor-Cer-Glühkörper, das heisst solche, welche bei vorwaltendem Gehalt an Thorerde einen zurücktretenden Gehalt an Ceroxyd besitzen. Dieselben werden dargestellt, indem man die Strümpfe mit einer etwa 30 procentigen Lösung von technischem Thornitrat, welche mit wenig Ceronitrat versetzt ist, tränkt. Bei der Analyse der Glühkörper findet man daher, ausser Thorerde und Ceroxyd und abgesehen von kleinen Mengen von Kalk, welche in einzelnen Fällen vielleicht absichtlich zugesetzt werden, nur äusserst geringe Mengen derjenigen Körper, welche als Verunreinigungen im technischen Thornitrat vorkommen, nämlich Spuren von Zirkonerde, Neodymoxyd, Lanthanoxyd und Yttererde.

Die Richtigkeit des eben Ausgeführten wird durch nachstehende Tabelle belegt, welche die Untersuchungsergebnisse von 40 verschiedenen Glühkörpersorten umfasst, die im Laufe der letzten 3 Jahre unter meiner Leitung analysirt worden sind.

Die Procentzahlen beziehen sich auf die Gesammtmenge der in den Glühkörpern bestimmten feuerbeständigen Bestandtheile.

---

1) Diese Zeitschrift **35**, 525.
2) Diese Zeitschrift **36**, 27 u. 676.

Lauf. Nr.	Thorerde	Ceroxyd	Neodymoxyd	Yttererde	Zirkonerde	Kalk	Magnesia	Kieselsäure
	%	%	%	%	%	%	%	%
1	96,42	2,02	1,00	—	—	0,44	0,12	—
2	98,22	0,93	0,08	—	—	0,64	0,13	—
3	99,06	0,71	Spur	—	Spur	0,20	0,03	—
4	98,20	0,84	0,36	—	—	0,45	0,15	—
5	98,39	1,03	—	—	sehr geringe Spur	0,50	0,08	—
6	98,91	0,38	Spur	—	—	0,62	0,09	—
7	98,48	1,27	—	—	—	0,25	Spur	—
8	98,20	1,34	—	—	—	0,29	0,17	—
9	98,98	0,82	—	—	Spur	0,15	0,05	—
10	98,31	1,21	—	—	—	0,40	0,08	—
11	97,87	1,35	—	—	Spur	0,65	0,13	—
12	98,23	0,78	—	—	0,10	0,77 [1]	0,12	—
13	98,03	0,61	—	0,24	—	1,05	0,07	—
14	97,87	0,98	—	—	0,15	0,85	0,15	—
15	98,68	0,58	—	—	—	0,61	0,13	—
16	98,42	0,64	—	—	Spur	0,60	0,34	—
17	98,93	0,80	—	—	—	0,27	—	—
18	98,94	0,76	—	—	—	0,22	0,08	—
19	98,99	0,68	—	—	—	0,26	0,07	—
20	98,79	0,84	—	—	sehr geringe Spur	0,23	0,01	0,13
21	99,11	0,67	—	—	—	0,17	0,05	—
22	99,20	0,71	—	—	—	0,07	0,02	—
23	99,15	0,58	—	—	—	0,23	0,04	—
24	98,30	1,23	Spur	0,07	—	0,33	0,07	—
25	98,26	0,76	—	-	—	0,57	0,06	0,35
26	98,75	0,76	—	—	—	0,44 [2]	0,05	—
27	98,58	1,20	—	—	—	0,22	Spur	—
28	99,23	0,56	—	—	—	0,17	0,04	—
29	99,26	0,50	—	—	—	0,21	0,03	—
30	97,94	1,72	0,04 [3]	0,04	—	0,22	0,04	—
31	99,27	0,61	—	—	—	0,10	0,02	—
32	98,45	1,05	—	—	sehr geringe Spur	0,42	0,08	—
33	98,58	1,08	Spur [3]	0,06	—	0,25	0,03	—
34	98,82	0,85	—	—	—	0,31	0,02	—
35	99,03	0,57	—	—	—	0,31	0,09	—
36	99,20	0,45	—	—	—	0,28	0,07	—
37	98,88	0,67	—	—	—	0,24	0,21	—
38	98,90	0,67	—	—	geringe Spur	0,40	0,03	Spur
39	99,11	0,69	—	—	—	0,15	0,05	Spur
40	99,14	0,49	—	—	geringe Spur	0,23	0,07	0,07

[1]) Einschliesslich Strontian. — [2]) Baryt war als sehr geringe Spur vorhanden. — [3]) Einschliesslich Lanthanoxyd.

Das Endergebniss derartiger Untersuchungen ist also in der Regel ein sehr unerfreuliches, indem man sich sagen muss, dass, um aller Wahrscheinlichkeit nach gar nicht für die Sache selbst in Betracht kommende Spuren festzustellen, eine weitgehende Arbeit aufgewandt worden ist.

Ich habe mich deshalb schon längere Zeit mit dem Plane getragen, zunächst experimentell den Beweis zu erbringen, dass die kleinen Mengen von Zirkonerde, Neodymoxyd, Lanthanoxyd, Yttererde und Kalk, welche möglicher Weise in den gewöhnlichen Glühkörpern vorhanden sein können, ohne wesentlichen Einfluss auf das Lichtemissionsvermögen sind und daher eine abgekürzte chemische Untersuchung solcher Glühkörper mit Recht durchgeführt werden kann.

I. Photometrische Untersuchungen.

Die Herstellung der Glühstrümpfe, das Tränken, Auswringen etc., geschah stets in gleicher Weise, so dass durch die Herstellung der Glühstrümpfe bedingte Unterschiede möglichst vermieden sind. Weiter wurde bei dem Abbrennen und Montiren der Glühkörper auf Auer-Brenner nach Möglichkeit gleichmässig verfahren.

Die Messungen sind durch die Physikalisch-Technische Reichsanstalt, Abtheilung II, Charlottenburg, ausgeführt worden, welche mir in der Erledigung dieser Arbeiten stets weitgehendes Entgegenkommen bewies, was ich hiermit dankend anerkenne.

Da ich das zu den Versuchen verwandte Thornitrat nicht selbst dargestellt, beziehungsweise gereinigt hatte und daher die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, dass dasselbe Spuren von Cer enthalten konnte, habe ich es zunächst für sich auf sein Lichtemissionsvermögen geprüft. Ich habe dann weiter festgestellt den Einfluss, welchen je 0,1, 0,2 und 1 Theil Zirkonerde, Neodymoxyd, Lanthanoxyd und Yttererde auf 100 Theile Thorerde in den Glühkörpern ausüben; weiter bin ich dazu übergegangen, dieselben Mengen obiger Erden der das höchste Lichtemissionsvermögen besitzenden Mischung, 99 Theile Thorerde auf 1 Theil Ceroxyd, zuzufügen, und schliesslich habe ich noch den Einfluss untersucht, welchen die Gegenwart von 0,5 Theilen Kalk hervorruft.

Ich setze als bekannt voraus, dass Glühkörper, welche auf 99 Theile Thorerde 1 Theil Ceroxyd enthalten, etwa 70 Hefnerkerzen liefern,

wobei jedoch zu berücksichtigen bleibt, dass Glühkörper dieser Zusammensetzung von Anfang an auch nur etwa 50 oder selbst bis zu etwa 90 Hefnerkerzen[1]) aufweisen können.

Alle Versuche wurden bei einem stündlichen Gasverbrauch von etwa 110 *l* und einem Gasdruck von etwa 30 bis 32 *mm* Wassersäule durchgeführt. Die Lampen hatten vor der Prüfung etwa 35 Minuten gebrannt.

a. Versuche mit Thornitrat allein.

Zusammensetzung der Glühkörper:		Stündlicher Gasverbrauch in Liter:	Mittlere horizontale Lichtstärke in Hefnerlicht:	Stündlicher Gasverbrauch auf 1 Hefnerlicht in Liter:
Reines Thornitrat . . .	a.	112	6,0	19
	b.	110	7,0	16
	c.	111	7,0	16
	d.	110	5,5	20
	e.	109	6,6	16
	f.	110	6,0	18

b. Versuche mit Glühkörpern, welche auf 100 Theile Thorerde je 0,1, 0,2 und 1 Theil Zirkonerde, Neodymoxyd, Lanthanoxyd und Yttererde enthalten.

Zusammensetzung der Glühkörper:		Stündlicher Gasverbrauch in Liter:	Mittlere horizontale Lichtstärke in Hefnerlicht:	Stündlicher Gasverbrauch auf 1 Hefnerlicht in Liter:
Auf 100 Theile Thorerde				
0,1 Theil Zirkonerde . .	a.	111	3,5	32
	b.	110	4,7	24
	c.	112	4,2	26
0,2 Theile Zirkonerde . .	a.	111	5,5	20
	b.	111	4,0	28
	c.	111	3,9	29

[1]) Vergl. Schilling's Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung **34**, 582. Söhren fand unter Benutzung von Auer-Strümpfen (99% Thorerde 1% Ceroxyd) 84,3 Hefnerkerzen.

Zusammensetzung der Glühkörper:		Stündlicher Gasverbrauch in Liter:	Mittlere horizontale Lichtstärke in Hefnerlicht:	Stündlicher Gasverbrauch auf 1 Hefnerlicht in Liter:
Auf 100 Theile Thorerde				
1 Theil Zirkonerde . . .	a.	111	4,8	23
	b.	111	1,5	76
	c.	111	4,0	28
0,1 Theil Neodymoxyd . .	a.	110	4,5	24
	b.	111	7,2	15
	c.	111	6,4	17
0,2 Theile Neodymoxyd[1] .	a.	110	8,0	14
	b.	111	6,3	18
	c.	111	6,7	17
1 Theil Neodymoxyd[2] . .	a.	111	13	8,5
	b.	111	14	8,1
	c.	111	12	9,4
0,1 Theil Lanthanoxyd . .	a.	111	6,9	16
	b.	111	4,5	24
	c.	111	6,2	18
0,2 Theile Lanthanoxyd .	a.	111	6,7	17
	b.	110	6,4	17
	c.	111	5,5	20
1 Theil Lanthanoxyd . .	a.	111	6,7	17
	b.	111	6,6	17
	c.	111	5,7	19

[1]) In früheren, nicht zu dieser Versuchsreihe gehörenden Versuchen hatte sich bei der Untersuchung von Thor-Neodym-Körpern, welche 0,25 % Neodymoxyd enthielten, bei einem stündlichen Gasverbrauch von 99 Liter, dem ein Gasdruck von etwa 30 mm Wassersäule entsprach, in 2 Versuchen die mittlere horizontale Lichtstärke in Hefnerlicht zu 4,4 und 4,8 ergeben.

[2]) In früheren, nicht zu dieser Versuchsreihe gehörenden Versuchen hatte sich bei der Untersuchung von Thor-Neodym-Körpern, welche 1 % Neodymoxyd enthielten, in 2 Versuchen bei einem stündlichen Gasverbrauch von 99, beziehungsweise 101 Liter, dem ein Gasdruck von etwa 30 mm Wassersäule entsprach, die mittlere horizontale Lichtstärke in Hefnerlicht in beiden Fällen zu 10 ergeben.

Zusammensetzung der Glühkörper:		Stündlicher Gasverbrauch in Liter:	Mittlere horizontale Lichtstärke in Hefnerlicht:	Stündlicher Gasverbrauch auf 1 Hefnerlicht in Liter:
Auf 100 Theile Thorerde				
0,1 Theil Yttererde . . .	a.	110	5,2	21
	b.	109	6.0	18
	c.	110	9,4	12
0,2 Theile Yttererde . .	a.	110	5,0	22
	b.	110	6,4	17
	c.	110	6,3	18
1 Theil Yttererde . . .	a.	111	5,5	20
	b.	111	4.7	24

c. Versuche mit Glühkörpern, welche auf die Mischung, 99 Theile Thorerde 1 Theil Ceroxyd, je 0,1, 0,2 und 1 Theil Zirkonerde, Neodymoxyd, Lanthanoxyd und Yttererde enthalten.

Zusammensetzung der Glühkörper:		Stündlicher Gasverbrauch in Liter:	Mittlere horizontale Lichtstärke in Hefnerlicht:	Stündlicher Gasverbrauch auf 1 Hefnerlicht in Liter:
Auf 99 Theile Thorerde und 1 Theil Ceroxyd				
0,1 Theil Zirkonerde . .	a.	111	95	1,2
	b.	111	85	1,3
	c.	111	79	1,4
0,2 Theile Zirkonerde . .	a.	111	50	2,2
	b.	110	57	1,9
	c.	111	51	2,2
1 Theil Zirkonerde . . .	a.	111	49	2,3
	b.	111	55	2,0
	c.	110	68	1,6
0,1 Theil Neodymoxyd . .	a.	109	59	1,8
	b.	109	65	1,7
	c.	110	73	1,5

Zusammensetzung der Glühkörper:		Stündlicher Gasverbrauch in Liter:	Mittlere horizontale Lichtstärke in Hefnerlicht:	Stündlicher Gasverbrauch auf 1 Hefnerlicht in Liter:
Auf 99 Theile Thorerde und 1 Theil Ceroxyd				
0,2 Theile Neodymoxyd .	a.	110	62	1,8
	b.	109	66	1,7
	c.	111	59	1,9
1 Theil Neodymoxyd . .	a.	110	58	1,9
	b.	110	58	1,9
	c.	111	59	1,9
0,1 Theil Lanthanoxyd . .	a.	111	75	1,5
	b.	111	66	1,7
	c.	111	72	1,5
0,2 Theile Lanthanoxyd .	a.	110	69	1,6
	b.	110	71	1,5
	c.	112	73	1,5
1 Theil Lanthanoxyd . .	a.	111	70	1,6
	b.	111	60	1,8
	c.	111	71	1,6
0,1 Theil Yttererde . . .	a.	109	68	1,6
	b.	111	67	1,7
0,2 Theile Yttererde . .	a.	111	54	2,1
	b.	110	67	1,6
	c.	109	56	2,0
1 Theil Yttererde . .	a.	111	70	1,6
	b.	110	67	1,6
	c.	109	67	1,6

d. Versuche mit Glühkörpern, welche auf die Mischung, 99 Theile Thorerde, 1 Theil Ceroxyd und 0,5 Theile Kalk, keinen weiteren Zusatz und einen wechselnden Zusatz von je 0,1, 0,2 und 1 Theil Zirkonerde, Neodymoxyd, Lanthanoxyd und Yttererde enthalten.

Zusammensetzung der Glühkörper:		Stündlicher Gasverbrauch in Liter:	Mittlere horizontale Lichtstärke in Hefnerlicht:	Stündlicher Gasverbrauch auf 1 Hefnerlicht in Liter:
Auf 99 Theile Thorerde, 1 Theil Ceroxyd und 0,5 Theile Kalk				
ohne weiteren Zusatz . .	a.	110	70	1,6
	b.	111	77	1,4
	c.	111	79	1,4
0,1 Theil Zirkonerde . .	a.	111	63	1,8
	b.	111	68	1,6
	c.	110	60	1,8
0,2 Theile Zirkonerde . .	a.	111	55	2,0
	b.	110	60	1,8
	c.	110	49	2,2
1 Theil Zirkonerde . . .	a.	110	58	1,9
	b.	111	58	1,9
0,1 Theil Neodymoxyd . .	a.	111	74	1,5
	b.	111	72	1,5
	c.	111	71	1,6
0,2 Theile Neodymoxyd .	a.	111	51	2,2
	b.	111	55	2,0
	c.	111	67	1,7
1 Theil Neodymoxyd . .	a.	111	54	2,1
	b.	112	55	2,1
	c.	110	54	2,0
0,1 Theil Lanthanoxyd . .	a.	110	68	1,6
	b.	111	64	1,7
	c.	112	62	1,8
0,2 Theile Lanthanoxyd .	a.	112	62	1,8
	b.	114	65	1,8
	c.	113	64	1,8

Zusammensetzung der Glühkörper:		Ständlicher Gasverbrauch in Liter:	Mittlere horizontale Lichtstärke in Hefnerlicht:	Stündlicher Gasverbrauch auf 1 Hefnerlicht in Liter:
Auf 99 Theile Thorerde, 1 Theil Ceroxyd und 0,5 Theile Kalk				
1 Theil Lanthanoxyd . .	a.	109	60	1,8
	b.	111	57	2,0
	c.	110	60	1,8
0,1 Theil Yttererde . . .	a.	111	69	1,6
	b.	111	63	1,8
	c.	112	67	1,7
0,2 Theile Yttererde. . .	a.	111	66	1,7
	b.	111	68	1,6
1 Theil Yttererde . . .	a.	110	58	1,9
	b.	109	54	2,0
	c.	110	54	2,0

Allgemein bemerken will ich, dass die Glühkörper, welche Neodymoxyd enthalten, bereits bei einem Gehalt von 0,2 % Neodymoxyd, nach dem Abbrennen, deutlich und bei einem Gehalt von 0,1 % Neodymoxyd schwach braun gefärbt waren.

Wenig widerstandsfähig erwiesen sich die Yttererde enthaltenden Glühkörper, indem dieselben, abgebrannt, häufig bei dem Vorwärmen bereits unbrauchbar wurden.

Schliesslich gingen die Kalk enthaltenden Strümpfe bei dem Abbrennen stark ein und schrumpften vor allem in der Längsrichtung.

Auf Grund der ausgeführten photometrischen Versuche muss man folgende Schlussfolgerungen ziehen:

Die in der Tabelle b zusammengestellten Resultate lehren, dass Zirkonerde, Lanthanoxyd und Yttererde, in Mengen bis zu rund je einem Procent der Thorerde zugesetzt, dieselbe nicht in ähnlicher Weise beeinflussen, wie Ceroxyd, also im Vergleich mit reinen Thorkörpern das Lichtemissionsvermögen sicher nicht steigern, sondern sogar eventuell erniedrigen. Etwas abweichend verhält sich das Neodymoxyd, indem dasselbe zwar in kleiner Menge zugefügt eine wesentlichere Lichtentwicklung nicht hervorruft, dagegen bei Zusatz von 1 Theil Neodymoxyd auf 100 Theile Thorerde 13 Hefnerkerzen liefert.

Im Anschluss hieran möchte ich noch ausdrücklich bemerken, dass das benutzte Neodymammoniumnitrat in Folge dieses Ergebnisses eigens auf einen Cergehalt mit negativem Resultat geprüft wurde.

Die Tabelle c zeigt, dass auf die Glühkörpermischung, 99 Theile Thorerde 1 Theil Ceroxyd, Neodymoxyd, Lanthanoxyd und Yttererde in Mengen bis zu etwa 1 % keinen das Lichtemissionsvermögen steigernden Einfluss ausüben. In gleicher Weise wirken 0,2 Theile und 1 Theil Zirkonerde. Zweifelhaft dagegen kann man darüber sein, welche Wirkung 0,1 Theil Zirkonerde hervorruft. Wenn man sich an die Zahlen der Tabelle hält, so kann man, im Vergleich mit den übrigen Resultaten, eine Steigerung des Lichtemissionsvermögens herauslesen, indem sich im Durchschnitt von 3 Versuchen 86 Hefnerkerzen ergeben haben, welche Lichtstärke jedoch auch noch bei Thor-Cer-Glühkörpern (99 : 1) vorkommt.

Gegen die Annahme, dass das Lichtemissionsvermögen durch die Gegenwart von 0,1 Theil Zirkonerde gesteigert werde, spricht der Umstand, dass in der Tabelle d der Einfluss von 0,1 Theil Zirkonerde auf dieselbe Glühkörpermischung, bei Gegenwart von 0,5 Theilen Kalk, sich nicht in ähnlicher Weise geltend macht.

Es bleibt also bezüglich des Einflusses von 0,1 Theil Zirkonerde auf die Glühkörpermischung, 99 Theile Thorerde 1 Theil Ceroxyd, eine weitere Bearbeitung erforderlich, welche ich auf eine grössere Anzahl von Parallelversuchen zu erstrecken gedenke, Vorläufig werde ich bei den späteren Schlussfolgerungen die Frage als unentschieden betrachten und die Feststellung von 0,1 Theil Zirkonerde bei den chemischen Prüfungen in Betracht ziehen.

Die Tabelle d lehrt zweifellos, dass auf die Glühkörpermischung, 99 Theile Thorerde 1 Theil Ceroxyd, bei Gegenwart von 0,5 Theilen Kalk, Mengen von Zirkonerde, Neodymoxyd, Lanthanoxyd und Yttererde, welche rund 1 % oder weniger ausmachen, ohne Einfluss sind.

II. Chemische Untersuchungen.

Von E. Hintz und H. Weber.

Die eben geschilderten Resultate der photometrischen Versuche hatten wir auf Grund einzelner, jedoch nicht planmässig vorgenommener. photometrischer Messungen im Voraus erwartet und uns deshalb mit der

Idee getragen, die Cerreaction von Wolcott Gibbs[1]) zu einer quantitativen Bestimmungsmethode auszubauen.

Als wir eben an die Verwirklichung des Gedankens herantreten wollten, erschien die Abhandlung von G. von Knorre[2]) über die Bestimmung des Cers bei Gegenwart von seltenen Erden. Dieses Verfahren ist eine titrimetrische Methode, bei welcher man die gelb bis orange gefärbten Ceriverbindungen in saurer Lösung durch Zusatz einer verdünnten Wasserstoffsuperoxydlösung zu farblosen Ceroverbindungen reducirt und den Ueberschuss an Wasserstoffsuperoxyd mit Kaliumpermanganatlösung zurückbestimmt. Wird einerseits der Wirkungswerth der Permanganatlösung gegenüber der verdünnten Wasserstoffsuperoxydlösung und andererseits in Bezug auf Eisen ermittelt, so lässt sich die Menge des vorhandenen Cers auf Grund folgender Ueberlegungen berechnen: Da 2 Molecüle $KMnO_4$ 10 Atome Eisen (beziehungsweise 10 Molecüle Ferrosalz) oxydiren und 5 Molecüle H_2O_2 zersetzen, ferner 1 Molecül H_2O_2 2 Molecüle CeO_2 reducirt, so ergibt sich, dass 1 Atom Eisen einem Atom Cer, beziehungsweise einem Molecül CeO_2 entspricht; 56 Theile Eisen sind demnach 140 Theilen Cer, beziehungsweise 172 Theilen Cerdioxyd äquivalent.

Um dieses Verfahren zur Bestimmung des Cers in Cerosalzen zur Anwendung bringen zu können, müssen die Cerosalze zunächst vollständig quantitativ in Ceriverbindungen übergeführt werden. Dies gelingt nach von Knorre, wenn man die mit Schwefelsäure versetzte Lösung der Cerosalze unter Beachtung gewisser Bedingungen mit Ammoniumpersulfat zum Kochen erhitzt und dabei in folgender Weise verfährt:

Die Cerosalzlösung wird mit möglichst wenig verdünnter Schwefelsäure angesäuert, ohne jedoch deren Menge so gering zu bemessen, dass beim Sieden basisches Cerisulfat ausfällt. [3]) Darauf fügt man in der Kälte Ammoniumpersulfat hinzu und erhitzt 1 bis 2 Minuten zum Sieden; alsdann kühlt man durch Eintauchen in kaltes Wasser auf etwa 40—60° C. ab, fügt eine zweite Portion Persulfat hinzu und erhitzt wiederum einige Minuten zum Kochen; endlich setzt man nach

[1]) Diese Zeitschrift 3, 395.

[2]) Zeitschrift für angewandte Chemie 1897, S. 685 u. 717.

[3]) Durchaus fehlerhaft ist es, einen grossen Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure anzuwenden, da in diesem Falle die Oxydation vollständig verhindert wird.

abermaligem Abkühlen auf 40—60° C. eine dritte Portion Persulfat hinzu und erhitzt nun 5 bis 10, oder noch besser 15 Minuten zum Sieden. Dabei ist es zweckmässig gegen Schluss des Siedens mit etwas mehr verdünnter Schwefelsäure anzusäuern, um das überschüssige Persulfat möglichst vollständig zu zerstören. Zur Oxydation von 0,2 bis 0,3 *g* Cer genügen etwa 3 *g* Ammoniumpersulfat; das Salz wird für sich in Wasser gelöst und vor dem erstmaligen Aufkochen etwa die Hälfte, das zweite und dritte Mal je etwa der vierte Theil der Persulfatlösung der zu oxydirenden Flüssigkeit zugefügt.

Nach vollständigem Erkalten der nun sämmtliches Cer in Form von Cerdioxyd enthaltenden Lösung kann die Titration mit Wasserstoffsuperoxyd vorgenommen werden. Um hierbei möglichst jede Nebenreaction zwischen etwa noch vorhandenen Spuren von Persulfat und Wasserstoffsuperoxyd zu vermeiden, lässt man die Wasserstoffsuperoxydlösung aus einer Bürette zufliessen, bis eben Entfärbung erfolgt, und titrirt dann sofort mit Permanganatlösung zurück.

Wie aus den von von Knorre mitgetheilten Beleganalysen hervorgeht, lassen sich in der beschriebenen Weise bei Mengen von 0,1395 *g* bis 0,4340 *g* Cer sehr befriedigende Ergebnisse erzielen, wobei zu bemerken ist, dass auch 2 der Versuche bei Gegenwart von 0,8433 *g* Thornitrat ausgeführt waren.

Hervorzuheben ist noch, dass zwar die Anwesenheit kleinerer Mengen von Nitraten bei der Oxydation mit Persulfat das Resultat nicht merklich beeinflusst, dass aber das Ansäuern mit Salpetersäure an Stelle von Schwefelsäure zu verwerfen ist, weil in diesem Falle zu niedrige Resultate erhalten werden.

Die praktische Anwendung dieses Verfahrens ist hauptsächlich bei der Untersuchung von Glühkörpern in Betracht zu ziehen. Von Knorre hat auch bereits durch Ausführung je eines Doppelversuchs bezüglich einer aus Glühkörpern verschiedener Herkunft gemischten Asche und eines zum Imprägniren der Gewebe dienenden Fluids bewiesen, dass sich die Methode für den genannten Zweck mit Vortheil verwerthen lässt. Bevor wir jedoch die Methode bei den zahlreichen Glühkörperuntersuchungen benutzen wollten, welche wir auszuführen haben, suchten wir durch eigene Versuche festzustellen, welche Genauigkeit sich bei der titrimetrischen Bestimmung relativ kleiner Cermengen neben viel Thorerde erreichen lässt.



1. Eine Cerosulfatlösung, welche in 10 *cc* 0,0100 *g* Ce_2O_3 enthielt, wurde in der oben beschriebenen Weise in Gegenwart von etwas freier Schwefelsäure mit Persulfat oxydirt und das gebildete Cerisalz titrimetrisch bestimmt. Es ergaben sich bei Anwendung von je 10 *cc* Lösung

a) 0,0088 *g*, b) 0,0092 *g*, c) 0,0094 *g* Ce_2O_3.

2. Bei weiteren Versuchen wurden 100 *cc* einer Lösung von reinem Thorsulfat, entsprechend etwa 1 *g* Thorerde, mit 10 *cc* von obiger Cerlösung versetzt und so eine Mischung hergestellt, welche dem in den Glühkörpern in der Regel vorhandenen Verhältniss von Thorerde und Ceroxyd entspricht, nämlich 99:1. Es ergaben sich, als die Oxydation mit Persulfat bei Gegenwart der in erheblicher Menge vorhandenen freien Schwefelsäure vorgenommen wurde,

a) 0,0056 *g*, b) 0,0052 *g* Ce_2O_3,

also ein zu niedriges Resultat. Wurde dagegen die Hauptmenge der freien Schwefelsäure mit Ammoniak abgestumpft und die Oxydation in Gegenwart von nur einigen Cubikcentimetern verdünnter Schwefelsäure bewirkt, so ergaben sich

a) 0,0097 *g*, b) 0,0097 *g* Ce_2O_3.

Da die letzten Versuche, in Uebereinstimmung mit den Angaben von von Knorre, deutlich erkennen lassen, dass das Vorhandensein grösserer Mengen freier Schwefelsäure bei der Oxydation mit Persulfat unzulässig ist und andererseits doch eine gewisse Menge von freier Säure vorhanden sein muss, wurden die folgenden Versuche bei Gegenwart von abgemessenen Mengen freier Schwefelsäure ausgeführt, um eine feste Arbeitsvorschrift zu erhalten.

3. 100 *cc* von obiger Thorsulfatlösung wurden mit 10 *cc* der erwähnten Cerosulfatlösung versetzt und die freie Säure mit Ammoniak möglichst abgestumpft; alsdann wurden 2,5, beziehungsweise 5 und 7,5 *cc* verdünnte Schwefelsäure (1 Volum H_2SO_4 + 6 Volum H_2O) hinzugefügt und die auf etwa 200 *cc* gebrachte Lösung mit Persulfat oxydirt. Gegen Schluss des Siedens wurden dann in jedem Falle noch weiter 2 *cc* verdünnte Schwefelsäure hinzugegeben. Es wurden hierbei erhalten

mit 2,5 *cc* verdünnter Schwefelsäure	a) 0,0092 *g*,	b) 0,0093 *g*	Ce_2O_3.
« 5 *cc* « «	a) 0,0096 *g*,	b) 0,0096 *g*	« «
« 7,5 *cc* « «	a) 0,0096 *g*,	b) 0,0096 *g*	« «

100 *cc* der Thorsulfatlösung, mit 20 *cc* der Cerlösung versetzt, ergaben in Gegenwart von 5 *cc* verdünnter Schwefelsäure oxydirt 0,0193 *g* Ce_2O_3, gegenüber den angewandten 0,0200 *g* Ce_2O_3. Bei diesem letzteren Versuch war also das Verhältniss der Thorerde zum Ceroxyd, wie 98 : 2, welches auch noch bei Glühkörpern vorkommt.

4. Unter Anwendung von 200 *cc* einer Glühkörperlösung, welche die Erden in Form von Sulfaten enthielt, und deren Gehalt an Ceroxyd bei der gewichtsanalytischen Bestimmung zu 0,0083 *g* gefunden worden war, ergab sich auf titrimetrischem Wege 0,0075 *g* Ce_2O_3.

Wird bei der Herstellung der Glühkörperlösung in der Weise verfahren, dass man die Glühkörper mit Wasser und einigen Tropfen Salpetersäure auszieht und die Lösung mit überschüssiger Schwefelsäure verdampft, so zeigt sich, dass die resultirende Lösung der Sulfate meistens gewisse Mengen von organischen Substanzen enthält, welche bei dem Kochen mit Persulfat zwar zerstört werden, aber die Anwendung etwas grösserer Mengen von Persulfat bedingen.

5. Die folgenden Versuche wurden schliesslich mit etwas grösseren Cermengen ausgeführt, als bisher bei den Glühkörperanalysen gefunden wurden. 150 *cc* der Thorsulfatlösung (entsprechend 1,5 *g* Thorerde) wurden mit einer Cerlösung versetzt, welche 0,0447 *g* Ce_2O_3 enthielt; nach dem Abstumpfen der freien Säure wurden vor der Oxydation mit Persulfat wieder 7,5 *cc* verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt. Es ergaben sich

a) 0,0444 *g*, b) 0,0446 *g* Ce_2O_3.

150 *cc* der Thorsulfatlösung wurden mit 20 *cc* einer Cersulfatlösung (0,0638 *g* Ce_2O_3) versetzt und wie oben angegeben behandelt. Es wurden erhalten

a) 0,0615 *g*, b) 0,0621 *g* Ce_2O_3.

Die gesammten Resultate der vorstehenden chemischen Untersuchung lehren im Verein mit den Ergebnissen der früheren Arbeit,[1] dass man die Cerbestimmung in den Glühkörpern bei Vorsicht und sachgemässer Behandlung eben so gut nach der titrimetrischen wie nach der gewichtsanalytischen Methode ausführen kann, wenn auch, zur Erzielung richtiger Resultate, die titrimetrische Methode eine sehr sorgfältige Ausführung durch eine geübte Hand erheischt.

Bei dieser Methode bedingen die kleinen Cermengen die Verwendung stark verdünnter Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd und Kalium-

---

[1]) Diese Zeitschrift **36**, 676.

permanganat; es ist deshalb besondere Vorsicht bei den Titrationen geboten, da dieselben in verhältnissmässig grossen Flüssigkeitsmengen auszuführen sind.

III. Schlussfolgerungen.

Auf Grund der ausgeführten photometrischen Untersuchungen steht fest, dass auf die Glühkörper, welche auf 99 Theile Thorerde 1 Theil Ceroxyd enthalten, hinsichtlich des Lichtemissionsvermögens Neodymoxyd, Lanthanoxyd und Yttererde in Mengen bis zu rund einem Procent ohne Einfluss sind, desgleichen Zirkonerde in Mengen von rund 0,2 bis 1 %; zweifelhaft ist dagegen der Einfluss von etwa 0,1 % Zirkonerde.

Annehmen darf man weiter, dass kein Fabrikant von Glühkörpern heute mehr so arbeiten wird, dass die hergestellten Glühkörper einen erheblicheren Kalkgehalt aufweisen, da bei erheblicherem Kalkgehalt das Fabrikat bei dem Abbrennen schrumpft und so zu Beanstandungen Veranlassung gibt.

Der Kalkgehalt, welcher neuerdings in den Glühkörperaschen in dem hiesigen Laboratorium festgestellt worden ist, dürfte in vielen Fällen, als vollständig aus der Asche des Gewebes herrührend, anzusehen sein.

Bei der praktischen Analyse der Glühkörper kann man daher in vereinfachter Weise folgendermaassen verfahren:

Man wiegt eine grössere Anzahl von Glühstrümpfen, mindestens 12 Stück, ein und schneidet sodann die oberen und unteren Enden der Glühstrümpfe ab, so dass man nur die mittleren Theile derselben zur Untersuchung benutzt. [1]) Nach Feststellung des in Arbeit genommenen Gewichts der Glühstrümpfe zieht man dieselben mit Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure vollständig aus. Die verbleibenden Gewebe äschert man ein, schmilzt die Asche mit saurem schwefelsaurem Kali, löst die Schmelze in Wasser und Salzsäure, fällt mit Ammon und fügt die salpetersaure Lösung des Niederschlags zu der Hauptlösung, welche man auf ein entsprechendes Volumen bringt.

---

1) Die oberen Enden der Glühstrümpfe schneidet man ab, da dieselben hier und da eine besondere Behandlung mit einer Härtungsflüssigkeit erfahren haben, die unteren Enden, weil dieselben neuerdings, um den Cergehalt höher erscheinen zu lassen, mit einer cerreicheren Flüssigkeit nachträglich getränkt werden.

a) Gewissermaassen als Vorprüfung kann man, wenn man eine besondere Prüfung auf Neodymoxyd für angezeigt erachtet, die concentrirte Lösung der Nitrate mit dem Spectroskop untersuchen.

Es lässt sich nämlich das Vorhandensein von einem Theil Neodymoxyd auf 100 Theile Thorerde bereits an der eigenthümlichen Färbung der Lösung und sehr deutlich an den für das Neodym charakteristischen Absorptionsstreifen erkennen.

b) In einem nicht zu kleinen, abgemessenen, aliquoten Theil der Lösung fällt man, nach Entfernung der freien Säure durch Abdampfen, mit Oxalsäure.

α) Den auf einem gehärteten Filter abfiltrirten, ausgewaschenen Niederschlag prüft man in folgender Weise auf das Vorhandensein erheblicherer Mengen von Neodymoxyd, Lanthanoxyd und Yttererde:

Man erhitzt den in ein Becherglas abgespritzten Niederschlag mit einer concentrirten Lösung von oxalsaurem Ammon, verdünnt, lässt erkalten und filtrirt nach längerem Stehen.

Nach den früher ausgeführten Versuchen[1]) wird der unlösliche Antheil auch nach dem Ausziehen mit oxalsaurem Ammon noch Thoroxalat enthalten, folglich wird eine Wägung desselben stets ein höheres Gewicht ergeben, als dem vorhandenen Ceroxyd entspricht, auch wenn Neodymoxyd, Lanthanoxyd und Yttererde neben dem Ceroxyd nicht vorhanden sind, zumal der in der Glühkörperasche vorhandene Kalk die Bestimmung mit beeinflusst. Wenn das Gewicht des Niederschlags den wirklichen Cergehalt trotzdem nicht um mehr als $1^0/_0$ übertrifft, so kann man ohne weiteres folgern, dass Neodymoxyd, Lanthanoxyd und Yttererde nicht in für das Lichtemissionsvermögen in Betracht kommenden Mengen vorhanden sind.

Uebertrifft dagegen der gewogene Niederschlag den wirklichen Gehalt an Ceroxyd um mehr als $1^0/_0$, so muss man denselben weiter verarbeiten, beziehungsweise prüfen. Es wird dies am besten in der Weise eingeleitet, dass man den gewogenen Niederschlag im Platintiegel durch Erhitzen mit Schwefelsäure löst und die sich ergebende Lösung dann weiter, nach dem Abstumpfen mit Ammon, mit oxalsaurem Ammon fällt, etc.

β) In dem Filtrate prüft man auf das Vorhandensein von Zirkonerde, indem man zunächst eindampft, in dem Abdampfungsrückstande

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **36**, 683.

die Oxalsäure durch gelindes Glühen zerstört, den Rückstand in Salzsäure löst und nach dem Verjagen der letzteren die Zirkonerde auf mikrochemischem Wege nachweist.

Hierbei wird die wässrige Lösung auf einem Objektträger verdunstet, ein Tropfen Wasser und ein Tropfen einer Lösung von Kaliumbioxalat zugefügt und nach dem erneuten Verdunsten unter dem Mikroskope an dem Vorhandensein der für das Zirkon-Kaliumoxalat charakteristischen Kryställchen die Gegenwart von Zirkonerde erkannt.[1])

Um festzustellen, ob der Nachweis der Zirkonerde mit der erforderlichen Schärfe möglich ist, wurde die einem Glühstrumpf normaler Tränkung entsprechende Menge Lösung, welche auf 99 Theile Thorerde einen Theil Ceroxyd und 0,1 Theil Zirkonerde enthielt, geprüft; es gelang hierbei den Nachweis der Zirkonerde mit aller Schärfe zu führen.

c) Einen aliquoten Theil der Lösung fällt man, nach Entfernung der freien Säure durch Abdampfen, mit Oxalsäure und wiegt den erhaltenen Niederschlag nach dem Glühen.

Man erfährt so die Gesammtmenge der vorhandenen Edelerden, mit Ausnahme der Zirkonerde. Diese Bestimmung ist durch die Gegenwart von Kalk beeinflusst, doch wird es für den praktischen Zweck einerlei sein, ob, bei Abwesenheit in Betracht kommender Mengen anderer Edelerden durch das Vorhandensein von Kalk bedingt, die Thorerde schliesslich bei einem Gehalt von sagen wir 1,2% Ceroxyd sich zu 98,8% aus obiger Bestimmung berechnet, während thatsächlich nur 98,4% Thorerde zugegen sind, und der vorhandene Kalk den Mehrbefund bedingt.

In kritischen Fällen,[2]) wenn etwa ein wenige Zehntel unter 3% bleibender oder über 3% Ceroxyd hinausgehender Cergehalt für die Sachlage von besonderer Bedeutung ist, wird man ohnedies sich nicht mit dem abgekürzten Verfahren begnügen, sondern stets zur Entscheidung die gewichtsanalytische Methode vollständig durchführen.

[1]) H. Behrens, Anleitung zur mikrochemischen Analyse, 1895, S. 90.

[2]) Solche können zum Beispiel durch die Entscheidung des Königlichen Landgerichts I, Civilkammer 4, zu Berlin vom 19. Juni 1897 bedingt sein, dadurch, dass für den Patentschutz eine Grenze von 3% für den Gehalt an Ceroxyd festgesetzt worden ist.

d) Schliesslich bestimmt man in aliquoten Theilen der Lösung den Gehalt an Ceroxyd, wie unter II. erläutert. Anzurathen ist die Bestimmung stets doppelt auszuführen, damit die Uebereinstimmung der beiden Resultate die Richtigkeit des Befundes bestätigt.

Zieht man schliesslich den auf Cerdioxyd umgerechneten Gehalt an Ceroxyd von dem in c) für die Gesammtmenge der Edelerden, ausschliesslich Zirkonerde, erhaltenen Resultate ab, so ergibt die Differenz bei Abwesenheit von in Betracht kommenden Mengen von Neodymoxyd, Lanthanoxyd und Yttererde den Gehalt an Thorerde.

Einer nochmaligen eingehenden Prüfung werde ich, wie bereits oben erläutert, den Einfluss unterziehen, welchen der Zusatz von 0,1 Theil Zirkonerde auf die Glühkörpermischung, 99 Theile Thorerde 1 Theil Ceroxyd, hervorruft. Bei dieser Gelegenheit will ich weiter den Einfluss feststellen, welchen die Gegenwart von je 2 und 5 Theilen Neodymoxyd, Lanthanoxyd und Yttererde auf dieselbe Glühkörpermischung ausübt, damit für die abgekürzte chemische Untersuchung die Grenze (b α) eventuell nicht so eng gezogen zu werden braucht, als dies bei den heute zur Verfügung stehenden Versuchen geschehen muss.

Absichtlich nicht berücksichtigt habe ich in dieser Abhandlung die bei der Untersuchung von Glühkörpern des Handels neuerdings stets nothwendigen Prüfungen auf Wismuth, Zink, Kieselsäure, Phosphorsäure, Titansäure, Borsäure, Arsensäure, Antimonsäure, Wolframsäure und Vanadinsäure, da diese Prüfungen sowohl bei der vollständigen, wie bei der abgekürzten Untersuchung bei der heutigen Lage der Glühkörperindustrie durchgeführt werden müssen.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Schranz.

Untersuchungen über Absorption und Dispersion des Lichts durch polarisirende Medien hat A. Cotton[1]) ausgeführt, auf welche ich nur verweisen kann.

Eine Methode zur Bestimmung des specifischen Gewichtes von Flüssigkeiten gründet R. Zaloziecki[2]) auf das bekannte Princip, dass bei zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten, welche in communicirenden Röhren mit einander in Berührung kommen, die über der Berührungsstelle sich ergebenden Höhen der Flüssigkeitssäulen sich umgekehrt wie die specifischen Gewichte verhalten. Der Verfasser misst aber nicht diese Höhen selbst, sondern nur die Niveaudifferenzen, welche sich ergeben, wenn man mit der Vergleichsflüssigkeit, deren specifisches Gewicht bekannt ist, immer eine gleich hohe Schicht der zu untersuchenden Flüssigkeit zusammenbringt. Wählt man diese Länge entsprechend, zum Beispiel bei Anwendung von Wasser gleich 500 *mm*, so hat man nur die in Millimetern ausgedrückte Niveaudifferenz zu verdoppeln und zu dem specifischen Gewicht der Normalflüssigkeit zu addiren, respective von dem specifischen Gewicht der Normalflüssigkeit zu subtrahiren.

Wählt man als Normallösung nicht Wasser, sondern zum Beispiel Petroleum, so muss die anzuwendende Schicht der zu untersuchenden Flüssigkeit entsprechend geändert werden.

Die Schichtenhöhe soll nach Zaloziecki nicht einfach berechnet, sondern für jeden Apparat experimentell ermittelt werden.

Das Instrument selbst ist ein U-förmiges Rohr, dessen einer Schenkel einen Glashahn trägt und eine an der Bohrung des Hahnes beginnende

1) Annales de Chimie et de Physique, [7. Série] **8**, 347.

2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1896, S. 552.

Millimetertheilung besitzt. Damit eine eingebrachte Flüssigkeitssäule auch nach einer Verschiebung im Rohre stets die gleiche Länge hat, ist es unbedingtes Erforderniss, dass das eingetheilte Rohr überall gleich weit ist.

Man füllt in den ungetheilten Schenkel die Vergleichs- oder Normalflüssigkeit,[1]) öffnet den Hahn so weit, dass eben die Bohrung des Hahns gefüllt ist, worauf man ihn wieder schliesst. Man hängt nun das U-rohr in ein Wasserbad von constanter Temperatur, giesst die auf die gleiche Temperatur gebrachte, zu untersuchende Flüssigkeit in der ausprobirten Schichtenhöhe in den eingetheilten Schenkel, öffnet den Hahn und liest dann die Niveaudifferenz ab.

Der Verfasser gibt an, dass die Genauigkeit des Verfahrens eben so gross sei als die der aräometrischen Messungen, oder auch der Bestimmung mittelst der Mohr'schen Wage, ja selbst mit derjenigen pyknometrischer Bestimmung den Vergleich aushalten könne. Er führt aber andererseits an, dass die Messung der Niveaudifferenz auf $^1/_4$ Millimeter genau sein müsse, wenn die Werthe auf 0,00025 richtig sein sollen.

Von den angeführten Belegbestimmungen zeigt übrigens (wenn kein Druckfehler vorliegt) die eine auf Aether bezügliche eine Differenz von 0,0065 gegen die pyknometrische Bestimmung, statt wie angegeben, 0,0005.

Möglicherweise kommt hier auch schon die Mischbarkeit von Wasser und Aether merklich in Betracht.

Eine neue Methode der quantitativen Analyse von Salzlösungen, über die Köthner[2]) berichtet, beruht auf der Messung des Leitungswiderstands von Elektrolyten mit Hülfe des Telephons.

Das elektrische Leitvermögen von Salzlösungen gleicher Concentration und gleicher Temperatur hängt ab von dem Moleculargewicht der Salze und es lässt sich deshalb in der Lösung von Gemischen zweier Salze, deren Concentration bekannt ist, das Verhältniss beider aus dem Leitvermögen ableiten.

---

[1]) Die erforderliche Höhe der Normalflüssigkeitsschicht hängt von dem zu bestimmenden specifischen Gewichte ab. Die Flüssigkeitssäule muss so gewählt werden. dass sich schliesslich die Trennungsschicht beider Flüssigkeiten in dem eingetheilten Schenkel befindet.

[2]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1896, S. 408.

Der Verfasser verfuhr bei Anwendung dieses Princips zur Untersuchung von Gemischen von Kalium- und Rubidiumsalzen in der Art, dass er die Zelle mit der zu untersuchenden Lösung in einen mit einer Wheatstone'schen Brücke und einem Messdraht verbundenen Stromkreis einschaltete. Der Punkt, bei welchem der Contact auf dem Messdraht so stand, dass das in die Wheatstone'sche Brücke eingeschaltete Telephon ein Minimum des Tones gab, war zunächst mit reinem Rubidium- und reinem Kaliumsalz festgestellt worden.

Aus dem Abstand des bei Salzmischungen sich ergebenden Nullpunktes von diesen beiden anderen lässt sich das Verhältniss der Salze berechnen. Der Verfasser hat auf diese Art gute Resultate erzielt, es kommt jedoch sehr darauf an, die Temperatur während des Versuchs auf 0,1 ^{0} genau zu erhalten.

Da dies ausserordentlich schwierig ist, so benutzt neuerdings Köthner eine von W. Ostwald empfohlene Anordnung. In den Stromkreis wird ausser dem für die zu untersuchende Flüssigkeit dienenden Gefäss als Vergleichswiderstand ein dem ersten gleiches eingeschaltet, welches nur die Lösung eines der beiden Salze enthält. Beide Zellen sind in dasselbe Wasserbad eingehängt. Aendert sich in diesem nun die Temperatur, so ändert sie sich auch gleichzeitig in den beiden die Elektrolyte enthaltenden Gefässen. Diese letzte Anordnung besitzt den weiteren Vortheil, dass eine Calibrirung des zu den Messungen verwendeten Messdrahtes überflüssig wird. Lässt man nämlich aus einer Bürette, welche die Lösung des einen der in Betracht kommenden Salze enthält, zu der in der Vergleichszelle befindlichen Lösung des anderen Salzes so viel zufliessen, bis der Widerstand in beiden Zellen der gleiche ist, so liest man einfach das Volumen der aus der Bürette zugesetzten Lösung ab, wenn das in die Wheatstone'sche Brücke eingeschaltete Telephon das Minimum des Tones gibt, ohne dass eine Verschiebung des Contactes auf dem Messdraht erforderlich ist. Das Telephon nimmt demnach die Stelle eines Indicators beim Titriren ein.

Ueber organische Verbindungen, welche die Bildung der unlöslichen Hydroxyde von Eisen, Nickel und Kupfer hindern, hat Jan Roszkowski[1]) Versuche angestellt. Von den 110 Körpern, die zur Prüfung herangezogen wurden, haben sich nur 25 als fähig erwiesen,

[1]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **14**, 1.

die Bildung der Niederschläge in allen oder in einzelnen Fällen zu verhindern, dabei hat sich ergeben, dass im Allgemeinen die die Fällung verhindernden Körper bis auf einige Ausnahmen der Fettreihe angehören und dass alle Körper, die im angegebenen Sinne wirken, Hydroxylgruppen enthalten. Ersetzt man diese durch HS, CN, NH_2 Cl, COH, so verlieren diese Körper, mit Ausnahme der Amidosäuren, welche mit Kupfer und Nickel lösliche Complexe bilden, die Fähigkeit, die Fällungen zu verhindern. Die aus den organischen Substanzen und den Metallsalzen entstehenden Körper glaubt der Verfasser als complexe Verbindungen auffassen zu müssen und nicht etwa als Doppelsalze, weil sich die Metalle in diesen complexen Verbindungen nur schwer oder unvollständig direct nachweisen lassen. Bei den complexen Salzen existirt nämlich nicht wie bei den Doppelsalzen das Metall als freies Ion, sondern mit einer anderen Gruppe verbunden in Form eines zusammengesetzten Radicals.

Die grösste Neigung in complexe Verbindungen überzugehen zeigt bei den Roszkowski'schen Versuchen das dreiwerthige Eisenion $Fe \overset{\diagup}{\underset{\diagdown}{-}}$ · Bei Gegenwart der 25 überhaupt wirksamen Körper gab Eisenchlorid nur in 3 Fällen Niederschläge, Eisenoxydulsufat aber in 16 Fällen. Die zweiwerthigen Ione Nickel und Kupfer zeigen ebenfalls eine schwächere Neigung zur Bildung complexer Salze als das dreiwerthige, aber eine grössere als das zweiwerthige Eisenion. Bezüglich der Wirkung der organischen Verbindungen bleibt zu bemerken, dass die Eigenschaft, Fällungen zu verhindern, mit der Zahl der Hydroxylgruppen wächst, und zwar bei den Alkoholen wie bei den Oxysäuren.

Ueber die zersetzende Einwirkung von Paraldehyd auf Jodverbindungen berichtet Wachhausen[1]). Hiernach macht genannter Aldehyd Jod aus seinen Verbindungen mit Kalium, Natrium und Eisen so vollkommen frei, wie es mit den bisher bekannten Reagentien nicht möglich war. Die Reaction tritt nicht so schnell, aber viel sicherer ein wie mit Chlor, Untersalpetersäure, Eisenchlorid, Kaliumpermanganat etc. und eignet sich insbesondere zum Nachweis geringer Jodmengen, da die stark oxydirend wirkenden Reagentien im Ueberschuss entweder eine kaum wahrnehmbare oder gar keine Reaction ergeben.

---

1) Pharm. Zeitung **42**, 95.

Jod kann mit Paraldehyd noch in einer Verdünnung von 1 : 500000 bis 1 : 1000000 nachgewiesen werden, während die Empfindlichkeitsgrenze für die bis jetzt für das beste Reagens gehaltene Untersalpetersäure bei 1 : 200000 liegt. Zur Prüfung mit Paraldehyd fügt man zu der zu untersuchenden Lösung, vor oder nach dem Zusatz einer kleinen Menge Stärkekleister, einige Tropfen Paraldehyd, worauf an der Berührungsstelle eine blaue oder röthliche Zone auftritt. Das Jod kann auch nach dem Versetzen mit Paraldehyd durch Schwefelkohlenstoff extrahirt werden.

Einen neuen Polarisationsapparat, den H. Heele construirt hat, beschreibt E. Gumlich[1]).

Der Polarisator besteht, ähnlich wie beim Laurent'schen Halbschattenapparat, aus einem grösseren Nicol'schen Prisma, vor dem eine Quarzplatte von passender Dicke angebracht ist. Der Halbschattenwinkel kann durch Drehen des Nicol'schen Prismas mittelst einer Schraube von dem Beobachter beliebig verändert werden. Vor dem Nicol'schen Prisma befindet sich ein Diaphragma mit kreisförmigem Ausschnitt, die kreisförmige Quarzplatte hat einen kleineren Durchmesser und ist so auf Glas gekittet, respective vor das Nicol'sche Prisma gesetzt, dass ihr Mittelpunkt genau mit der optischen Axe des Instruments zusammenfällt.

Durch diese Anordnung wird eine besonders gleichmässige Beleuchtung des ganzen Gesichtsfeldes erzielt und es erscheint entweder ein heller Kreis auf dunklem, oder ein dunkler Kreis auf hellem Hintergrund. Nur bei Nullstellung ist das ganze Gesichtsfeld gleichmässig beschattet. Die Genauigkeit der Ablesung wird hierbei sehr gross, wenn die Kante der Quarzplatte so scharf gearbeitet ist, dass sie dem Beobachter nicht als dicke, dunkle Trennungslinie im Gesichtsfelde erscheint.

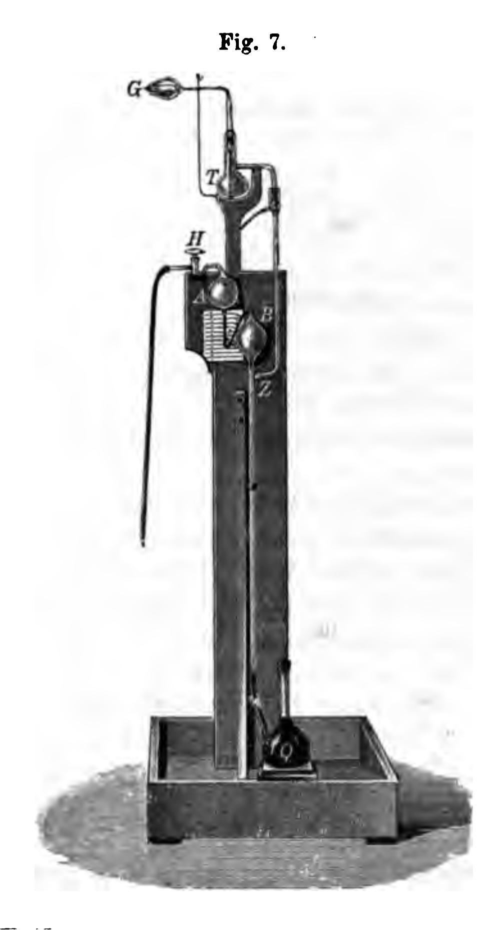
Der Apparat kann, wegen der für Natriumlicht genau berechneten Dicke der Quarzplatte nur für dieses benutzt werden, weil auch nur dieses geradlinig polarisirt aus der Platte austritt. Für eine andere Lichtart müsste eine Quarzplatte von anderer Dicke gewählt werden. Zur Ablesung der Kreistheilung hat Heele die zur Beleuchtung des Polarisationsrohres dienende Lichtquelle benutzt, indem er mit Hülfe zweier total reflectirender Prismen und zweier unter 45° gegen die Theilung geneigten matten Glastafeln Licht auf diese wirft.

[1]) Zeitschrift f. Instrumentenkunde **16**, 269.

Eine einfache Quecksilberluftpumpe, die P. Spies[1]) construirt hat, soll zur Entfernung der letzten Luftreste dienen, wenn man das auszupumpende Gefäss vorher durch eine andere Pumpe, Wasserstrahl- oder Kolbenluftpumpe bis auf etwa 1 *cm* Queksilberdruck entleert hat. Als Vorpumpe benutzt Spies eine Kolbenluftpumpe mit Oelfüllung nach Fleuss, die eine Evacuirung auf 1 *mm* Quecksilberdruck ermöglicht.

Die Spies'sche Construction ist in Fig. 7 abgebildet. Die Kugeln A und B und ebenso das Trockengefäss T werden durch die

Fig. 7.



[1]) Zeitschrift f. phys. und chem. Unterr. **7**, 363; durch Zeitschrift f. Instrumentenkunde **16**, 277.

Vorpumpe, welche mit dem an dem Hahnrohre H befindlichen dickwandigen Schlauch verbunden ist, evacuirt, wobei das Quecksilber aus dem Gefäss Q nur bis zu dem Punkt Z steigt. Wird nun Q gehoben, so steigt Quecksilber nach B und verdrängt die Luft aus dieser Kugel; beim Senken des Gefässes Q bleibt ein Theil des Quecksilbers in dem Knierohr, so dass A von B abgesperrt ist. Es entsteht jetzt in B ein Toricelli-sches Vacuum. In dieses strömt aus T und den auszupumpenden Gegenständen, zum Beispiel der Glühlampe G, Luft, welche beim Heben von Q wieder nach A befördert wird. Sammelt sich hier eine nennenswerthe Luftmenge an, so wird sie durch die Vorpumpe wieder fortgeschafft.

Als Indicator für die Alkalimetrie empfiehlt Crismer[1]) das Resazurin $C_{12}H_7NO_4$. Dasselbe ist wenig in Wasser, etwas mehr in Alkohol und sehr leicht in Essigäther löslich. Die Wasserlösung und die alkalischen Lösungen sind blau, Säuren färben roth.

Zum Gebrauch löst man 0,2 *g* Resazurin in 40 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Ammoniak und füllt mit Wasser zu einem Liter auf. 2—3 Tropfen dieser Lösung färben 200 *cc* Wasser himmelblau.

Nach de Koninck wirkt Resazurin wie Lackmus, die Färbungen sind jedoch schöner. Am besten titrirt man mit $^1/_{10}$ N-Borax- und $^1/_{10}$ N-Oxalsäurelösungen. Für die Titration von Salpetersäure ist Resazurin nicht zu gebrauchen, bei Gegenwart von Kohlensäure ist die Empfindlichkeit stark herabgemindert.

Resazurinpapier kann nur in frischem Zustande verwendet werden.

Die Empfindlichkeit des Indicators ist so gross, dass zum Beispiel durch Resazurin roth gefärbtes Wasser in einem Kolben, noch ehe das Sieden beginnt, durch das sich lösende Alkali blau gefärbt wird.

Zur Herstellung des Resazurins gibt Crismer folgende Vorschrift: 4 *g* Resorcin werden in 300 *cc* wasserfreiem Aether gelöst und mit 40—45 Tropfen Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,25, die mit salpetriger Säure gesättigt ist, versetzt. Nach 2tägigem Stehen wird von den braunrothen Krystallen die überstehende, Resorufin und zwei Nitroresorcine enthaltende Flüssigkeit abgegossen und mit Aether nachgewaschen bis das Ablaufende mit Ammoniak nicht mehr blau wird.

Eine Methode zur Herstellung reinen Bleisuperoxyds beschreibt H. N. Warren[2]). Dieses Verfahren besteht darin, Bleioxyd oder

[1]) Répert. de Pharm. 1896, S. 208; durch Pharm. Centralhalle **37**, **844**.
[2]) Chem. News **74**, 144.

Bleisulfat durch Eisen zu reduciren und den gebildeten Bleischwamm der Elektrolyse zu unterwerfen. Die Bleiverbindung bringt man zweckmässig mit einer Bleiplatte in Säcken aus Canevas in verdünnte Schwefelsäure und taucht in letztere Eisenblechstreifen, die mit den Bleiplatten in Verbindung stehen.

Ist die Reduction beendet, so verbindet man die Bleiplatten zweier solcher Säcke mit den Polen einer elektrischen Batterie, wodurch am positiven Pole Bleisuperoxyd erzeugt wird. Den so gebildeten Accumulator lässt man seinen Strom in zwei weitere Bleischwämme entladen und erhält dann wieder am positiven Pol Bleisuperoxyd. Nach mehrmaligem Entladen und Laden soll man schliesslich reines Superoxyd erhalten.

Zur Darstellung arsenfreier Salzsäure leitet G. Friese [1]) die aus Kochsalz und Schwefelsäure entwickelte Säure durch kochendes Wasser oder bringt sie mit Wasserdampf zusammen, wobei das Chlorarsen in arsenige Säure verwandelt wird, welche sich weder mit Wasserdämpfen noch mit Chlorwasserstoffgas verflüchtigt. Da der Verfasser eine Sättigung des siedenden Wassers mit Salzsäure für ausgeschlossen hält, so ist er der Ansicht, dass eine Rückbildung zu Chlorarsen nicht wohl stattfinden könne, wenn das Waschwasser von Zeit zu Zeit erneuert wird. Geschieht dies nicht, so würde sich die arsenige Säure in grösserer Menge in dem Waschwasser ansammeln und durch Massenwirkung könnte wieder Chlorarsen gebildet werden.

Beckurts und Frerichs [2]) machen darauf aufmerksam, dass siedendes Wasser so lange Salzsäuregas aufnimmt, bis man eine 20procentige Salzsäure hat, die dann überdestillirt und nicht mehr die Fähigkeit besitzt, Arsentrichlorid in arsenige Säure überzuführen. Die Verfasser haben in dieser Beziehung Versuche angestellt und experimentell nachgewiesen, dass man nach dem Friese'schen Verfahren keine arsenfreie Salzsäure erhalten kann.

---

[1]) Chem. Industrie 1896 S. 487; durch Pharm. Centralhalle 37, 845.

[2]) Apotheker-Zeitung. 11, 960; durch Chemiker-Zeitung 21, R. 1.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Weber.

Ueber die quantitative Analyse des Werkkupfers hat E. Murmann[1]) eine Arbeit veröffentlicht und zunächst seine Erfahrungen über die Bestimmung des Kupfers als Sulfür mitgetheilt.

Während R. Wegscheider[2]), welcher kürzlich die Sulfürmethode studirt hat, zu nicht unerheblichen Abweichungen gelangte, bezeichnet Murmann diese Methode als durchaus genau. Im Gegensatze zur Vorschrift von Wegscheider, beim Glühen des Kupfersulfürs den Tiegel nur mit der Spitze der Bunsenflamme zu erhitzen, empfiehlt Murmann, mit einem grossen Brenner und mit gerade entleuchteter Flamme von etwa 12—15 *cm* Höhe den Tiegel so zu erhitzen[3]), dass dieser sich etwa 5 *cm* über der Brenneröffnung befindet und in der unteren Hälfte schwach rothglühend wird, während die Flamme den Tiegel ganz umspült oder noch über ihn hinausragt.

Unter mehreren Versuchen wurde auch eine grössere Menge chemisch reinen Kupfers (etwa 8,4 *g*) durch Glühen im Schwefelwasserstoffstrom in Sulfür übergeführt, bis das berechnete Gewicht des Sulfürs überschritten war, und dasselbe dann in der eben beschriebenen Weise in einem Strome von reinem Wasserstoff weiter erhitzt. Es ergab sich hierbei, dass der gefundene Procentgehalt Schwankungen von 99,98 bis 100,08 zeigt. Wurde dagegen beim Erhitzen vorsichtig die Dunkelrothgluth gleichmässig eingehalten und bei jedesmaligem Glühen nur sehr wenig Schwefel zugegeben, so bewegten sich die Resultate zwischen 99,996 und 100,023 %.

Bei längerem und zu starkem Glühen des Kupfersulfürs im Wasserstoffstrome wird dasselbe, wie schon W. Hampe[4]) beobachtet hat, zersetzt, indem sich metallisches Kupfer bildet. Dies lässt sich nach Murmann verhindern, wenn man dem Wasserstoff sehr wenig Schwefelwasserstoff beimischt. Es ist dann jedoch erforderlich den ganzen Tiegel

1) Monatshefte f. Chemie **17**, 697.

2) Diese Zeitschrift **33**, 466.

3) Bei grösseren Mengen von Kupfersulfür erhitzte der Verfasser je 15 Minuten lang.

4) Diese Zeitschrift **33**, 465.

bis zu lebhafter Rothgluth zu erhitzen, da sonst zu hohe Resultate erhalten werden.

Durch Glühen des Kupfersulfürs in einem Strome von Schwefelwasserstoff, Kohlensäure oder Kohlenoxydgas konnte der Verfasser, wie auch Hampe, keine brauchbaren Resultate erhalten.

Murmann macht darauf aufmerksam, dass der Niederschlag von Schwefelkupfer durch Auswaschen nicht vollständig rein erhalten wird. Derselbe enthält immer nachweisbare Mengen von Alkalien, Kalk und Kieselsäure, welche zum Theil aus den Reagentien und den Gefässen stammen und namentlich dann in dem Niederschlage zurückbleiben, wenn derselbe zur Trennung von Antimon und Arsen mit Schwefelalkali behandelt wurde. Zur Entfernung der Alkalien wird das bereits einmal im Wasserstoffstrom geglühte Kupfersulfür möglichst vollständig auf ein in einem Trichter befindliches, trockenes Filter geschüttet, im Luftbade erwärmt und mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen. Der durch vorhandenen Kalk bedingte Fehler ist nur gering und kann vernachlässigt werden.

Um das gewogene Kupfersulfür schliesslich auf Kieselsäure zu prüfen, muss dasselbe in Salpetersäure gelöst und der ungelöst bleibende Rückstand bestimmt werden.

Nach dem Verfasser ist bei genaueren Analysen das Auswaschen des geglühten Sulfürs und die Bestimmung der Kieselsäure unbedingt erforderlich.

Ausser den genannten Verunreinigungen enthält das Sulfür fast immer kleine Mengen von Eisen und Nickel.

Da demnach bei der Ausfällung des Kupfers leicht Sulfide der Eisengruppe mit ausfallen, empfiehlt es sich, bei der Hauptanalyse das Kupfer nach der neuerdings von Hampe[1]) verbesserten Methode von vornherein grösstentheils als Rhodanür abzuscheiden.

Bei der Bestimmung des Gesammtsauerstoffs im Kupfer schlägt Hampe[2]) vor, das in Feilspäne verwandelte Kupfer zuerst durch den Magneten von Eisentheilchen zu befreien, mit verdünnter Kalilauge zu kochen, dann auszuwaschen und rasch zu trocknen, da dieses Reinigungsverfahren vortheilhafter erscheint als das Auskochen mit reinem Alkohol und Aether.

Murmann hat nun die Beobachtung gemacht, dass die Feilspäne beim Kochen mit Kalilauge ebenso wie, wenn auch in weit geringerem

[1]) Diese Zeitschrift **34**, 85.

[2]) Diese Zeitschrift **13**, 202.

Maasse, beim Kochen mit reinem Alkohol ihre helle Farbe verlieren und ein mattes Rothbraun annehmen, was eine oberflächliche Oxydation anzeigt. Ausser Kalilauge und Alkohol verwendete der Verfasser zur Reinigung des Kupfers auch verdünnte Schwefelsäure, da auf diese Weise leicht eine rein metallische Oberfläche erhalten wird, doch liess sich auch hierbei eine Oxydation der gebeizten Oberfläche nicht verhüten.

Die Anwendung dieser verschiedenen Reinigungsverfahren führt stets zu falschen Resultaten, da sich alsdann für Sauerstoff durchweg höhere Werthe ergeben als bei Kupferstückchen, welche ohne chemische Einwirkung nur mechanisch blank geputzt werden.

Um das Kupfer in letzterer Weise zur Bestimmung vorzubereiten, zerschneidet man am besten Kupferblech in Abschnitte von etwa 6—8 *mm* im Quadrat und Kupferstücke in kleinere von 4—6 *mm* Durchmesser und 10—20 *mm* Länge. Man entfettet dieselben mit Benzol oder Chloroform, bringt sie auf ein Tuch, schüttet etwa dieselbe Menge Seesand hinzu (bei Stücken genügt auch das Blankfeilen und Entfetten), bildet einen Beutel und reibt so lange drehend auf der Innenfläche der Hand hin und her, bis das Kupfer vollständig blank ist, was nach 2—3 Minuten erreicht wird. Dann entfernt man den Sand, reibt einigemal mit frischem, entfernt ihn wieder vollkommen durch Sieben und Abreiben im Tuche und wägt das Kupfer. Trocknen bei 100° C. ist überflüssig, sogar schädlich. Das Kupfer muss, auf diese Art gereinigt, vollkommen blank sein und einen matten Glanz besitzen.

An dem von Hampe vorgeschriebenen Apparat hat Murmann mehrere Aenderungen vorgenommen. Zur Reinigung des Wasserstoffgases verwendet derselbe nur eine Waschflasche, welche Kalilauge und einige Gramm Kaliumpermanganat enthält, und weiter eine mit Chlorcalcium gefüllte Trockenröhre.

Ein Kohlensäureapparat ist nur dann zur Controle nöthig, wenn das Kupfer in Form von Feilspänen angewendet wird oder bereits als Blech vorhanden ist, da dieses manchmal schiefrig ist und trotz aller Reinigung Fett zurückhalten kann.

Die zu verwendende starkwandige Kugelröhre soll eine Länge von 25 *cm*, eine lichte Weite von 10—12 *mm* haben und der Durchmesser der Kugel soll etwa 5 *cm* betragen. Das Ende der Röhre ist etwas zu verjüngen, um sie mit der Péligot'schen Röhre leicht verbinden zu können, und soll zugleich etwas länger sein, damit kein Verlust an dem leicht flüchtigen Arsen stattfinden kann.

Für die alleinige Bestimmung des Sauerstoffs zieht es der Verfasser vor, eine einfache Röhre und ein grösseres Schiffchen zu verwenden, welches mindestens 3, besser 5—10 *g* Kupfer fasst.

In Betreff der Wägung ist zu bemerken, dass es am bequemsten ist, das Kupfer selbst vor und nach dem Glühen zu wägen, da die geringe Menge des sich verflüchtigenden Antimons und Arsens keinen Einfluss auf das Resultat ausübt und gegebenen Falls, wie auch etwa entweichender Schwefel oder Blei, berücksichtigt werden kann. Bei Feilspänen und bei Anwendung einer Kugelröhre ist aber diese Methode nicht anwendbar, da dieselben leicht theilweise am Glase festschmelzen. Das entstandene Wasser aufzufangen und zu wägen, ist weniger empfehlenswerth, da der Apparat complicirt wird, wenn man sicher luftfreies Wasserstoffgas verwenden will. Die Kugelröhre sammt Kupfer vorher und nachher zu wägen, ist jedenfalls am wenigsten genau, da kein Glas für längere Zeit ohne Gewichtsverlust die Glühhitze verträgt.

Zur vollständigen Entfernung des Sauerstoffs hat es sich als nothwendig erwiesen, das Kupfer längere Zeit zu glühen, da zwar die Hauptmenge des Sauerstoffs in der ersten Viertelstunde weggeht, der Gewichtsverlust des Kupfers bei längerem Glühen aber noch Stunden lang langsam andauert. Ein Theil des Sauerstoffs ist also schwerer zu entfernen, vermuthlich jener, welcher nicht an Kupfer gebunden ist.

Nach den Erfahrungen des Verfassers ist es nothwendig, dünnes Blech in der Kugelröhre wenigstens eine Stunde zum deutlichen Glühen zu erhitzen, während bei Stückchen wenigstens zwei Stunden erforderlich sind, und das Gewicht nach einer weiteren halben oder ganzen Stunde nochmals zu controliren ist. In einfachen Röhren mit Schiffchen dauert es weniger lange, da man leicht höher erhitzen kann.

Versuche, die Gesammtmenge des Sauerstoffs durch Glühen des Kupfers in einem Strome von Kohlenoxydgas in zwei deutlich durch verschiedene Reducirfähigkeit unterschiedene Theile zu trennen, um so einen Schluss auf die Verbindungsform zu ziehen, führten zu keinem Resultate.

Da Murmann mehrfach auf frühere Veröffentlichungen von Hampe Bezug nimmt und in denselben einzelne Unrichtigkeiten gefunden zu haben glaubt, hat sich Hampe[1]) zu einer besonderen Widerlegung veranlasst gesehen.

---

[1]) Berg- und Hüttenmännische Zeitung **56**, 145, 201 und 297; vom Verfasser eingesandt.

Hampe bestreitet, dass bei der Entfettung der Kupferfeilspäne nach der von ihm gegebenen Vorschrift eine in Betracht kommende Oxydation des Kupfers stattfindet. Derselbe schreibt vor, die Kupferfeilspäne in die siedende, verdünnte Kalilauge zu schütten und das Sieden nur wenige Augenblicke zu unterhalten. Das Auswaschen erfolgt durch Decantiren mit destillirtem Wasser und das Trocknen durch Verdrängen des adhärirenden Wassers mit absolutem Alkohol und des letzteren durch Aether, der über Natrium und dann für sich destillirt war. Bei dieser Behandlung verändern die Kupferfeilspäne ihren Metallglanz nur in kaum bemerkbarer Weise und die Sauerstoffaufnahme übersteigt keinenfalls wenige Tausendstel Procente. Werden dagegen die Kupferfeilspäne fünf Minuten mit Kalilauge gekocht und nach dem Auswaschen getrocknet, indem man das adhärirende Wasser verdunsten lässt, so entspricht die Sauerstoffaufnahme etwa anderthalb Hundertstel Procenten.

Das von Murmann versuchte Beizen des Kupfers mit Schwefelsäure ist unzulässig, weil diese das an der Oberfläche befindliche Kupferoxydul chemisch entfernt und mithin den Sauerstoffgehalt vermindert.

Hampe hält es für durchaus zulässig, das Wägen des Kupfers sammt der Kugelröhre vorzunehmen, sofern man sich davon überzeugt hat, dass die zur Verwendung gelangenden Kugelröhren bei den in Frage kommenden Temperaturen keinen Gewichtsverlust erleiden. In dieser Hinsicht völlig tadellose Röhren liefert das bekannte Glaswerk Schott & Genossen in Jena; ebenso geeignet erscheint schwer schmelzbares böhmisches Kaliglas.

Die Röhren sind vor und nach den Versuchen stets unter gleichbleibenden Umständen, das heisst mit trockener Luft gefüllt, also ohne Abnahme der Verschlüsse — Kautschukröhren mit Glasstäbchen — zu wägen. Das Erhitzen in Kohlensäure, wie auch das ungefähr $^1/_4$ Stunde dauernde Erhitzen in Wasserstoff, ist zu wiederholen, bis ein constantes Gewicht erreicht ist.

Hampe hat sich überzeugt, dass das Kupfer auch in Stücken, und selbst in beträchtlich dickeren Stücken, als Murmann verwandte, bei hinreichend langer Glühdauer in Wasserstoff von diesem vollständig durchdrungen und reducirt wird; es ergab sich jedoch zugleich, dass die Vertheilung des Kupferoxyduls in dem Kupfer im Allgemeinen keine gleichmässige ist, sondern erheblichen Schwankungen unterliegt. Wegen dieses Umstandes kann bei Anwendung von Kupferstücken zur Sauerstoffbestimmung nur dann mit einiger Sicherheit auf ein richtiges, den wirk-

lichen durchschnittlichen Sauerstoffgehalt der vorliegenden Probe ausdrückendes Resultat gerechnet werden, wenn man die Kupferstücke allen Stellen des Querschnitts entnimmt und ein möglichst grosses Quantum (80—100 *g* und mehr) zur Bestimmung verwendet. Die von Murmann zur Einwage empfohlenen Mengen (3 *g*, oder 5—10 *g*) bieten keine genügende Garantie für einen richtigen Durchschnitt.

Die von Hampe unter Anwendung von Stücken erhaltenen Resultate zeigen nur sehr geringe Abweichungen gegenüber den früheren Bestimmungen, welche mit den nämlichen Kupfersorten aber in Form von Feilspänen ausgeführt wurden. Es lässt sich somit die Behauptung Murmann's, dass die Sauerstoffbestimmungen nach Hampe zu hoch ausfallen, nicht aufrecht erhalten.

Die Beobachtung Murmann's, dass ein Theil des Sauerstoffs in verschiedenen Kupfersorten schwerer reducirbar sei, konnte Hampe bei der Untersuchung zahlreicher Kupfersorten, in denen thatsächlich noch andere Sauerstoffverbindungen als Kupferoxydul vorhanden waren, nie wahrnehmen.

Zur Bestimmung des Kupferoxydulgehaltes im Raffinadekupfer hat sich nach Murmann die von Hampe[1]) benutzte Silbernitratmethode nicht als brauchbar erwiesen. Wie aus Versuchen hervorgeht, welche Murmann mit vollkommen reducirtem Kupfer und mit luftfreier Silbernitratlösung im luftverdünnten Raume unter der Luftpumpe ausführte, wirkt die Silberlösung etwas oxydirend auf das Kupfer ein, so dass die Methode zu hohe Resultate ergeben muss. Für an Kupferoxydul sehr reiche Rohkupfer kann die Methode immerhin in Anwendung gebracht werden, da dann der Fehler verhältnissmässig klein wird. Zuvor müsste jedoch die noch offene Frage entschieden werden, nach welcher Formel die Umsetzung des Kupferoxyduls mit dem Silbernitrat stattfindet.

Hampe befürwortet dagegen nochmals die Silbernitratmethode und hebt dabei ausdrücklich hervor, welche Vorsichtsmaassregeln bei Anwendung der Methode zu beachten sind. Das äusserst dünn ausgewalzte, oder in zarteste Feilspäne verwandelte Kupfer wird in die auf Null Grad abgekühlte, säurefreie Silbernitratlösung, welche nicht mehr wie 6 % festes Salz enthält, eingeschüttet und durch Umrühren ein Zusammenballen der Feilspäne verhindert. Die Umsetzung beginnt nach einigen Augenblicken und verläuft ohne jede Gasentwicklung. Bei hin-

[1]) Diese Zeitschrift **13**, 207 und **30**, 344.

reichend feiner Vertheilung des Kupfers ist der Process in etwa 10 Minuten anscheinend beendet, doch kann man der Sicherheit halber Lösung sammt Niederschlag 24—36 Stunden stehen lassen, bevor man filtrirt. Die weitere Behandlung des ausgewaschenen Niederschlags und die Berechnung des vorhandenen Kupferoxyduls erfolgt nach den früheren Angaben von Hampe.

Werden die obigen Vorsichtsmaassregeln nicht eingehalten, so treten Nebenreactionen auf, welche sich durch die Entwicklung von Stickoxydgas bemerkbar machen und zu falschen Ergebnissen führen. So beweist auch das Auftreten von Stickoxydgas bei den Bestimmungen von **Murmann** den anormalen Verlauf der Reaction und erklärt die schwankenden und zu hohen Werthe für Kupferoxydul.

Fred. P. Dewey[1]) stellt für die Umsetzung des oxydulhaltigen Kupfers mit neutralem Silbernitrat eine andere Formel auf und nimmt die Bildung von Cuprinitrit an. Da jedoch Hampe durch directe Versuche festgestellt hat, dass bei der von ihm vorgeschriebenen Arbeitsweise eine Bildung von salpetriger Säure nicht stattfindet, ist die Annahme berechtigt, dass auch Dewey unter Versuchsbedingungen gearbeitet hat, bei welchen neben der normalen Umsetzung noch andere Reactionen aufgetreten sind.

Einen unanfechtbaren Beweis für die Richtigkeit der Silbernitratmethode, beziehungsweise der von ihm aufgestellten Formel, erbrachte Hampe durch die Analyse eines chemisch reinen Kupfers, welchem eine grössere Menge Kupferoxydul zugesetzt wurde. Die nach der Silbernitratmethode erzielten Werthe für Sauerstoff stimmten hierbei nahezu vollständig mit den Resultaten überein, welche bei der Reduction des Kupfers im Wasserstoffstrom erhalten wurden; eine weitere Bestätigung dieser Resultate ergab sich durch Differenzberechnung aus dem analytisch gefundenen Kupfergehalt der Probe.

Die Bestimmung des Bleis im Kupfer lässt sich nach **Murmann** unter Anwendung der folgenden, in jedem Falle empfehlenswerthen Methode ausführen: Man versetzt die kalte salpetersaure oder schwefelsaure Lösung unter lebhaftem Umrühren mit wenig Schwefelwasserstoffwasser, so dass die ganze Flüssigkeit schwärzlich wird, aber der Niederschlag fein vertheilt bleibt, und fällt dadurch einige hundertstel Gramm Kupfer aus.

[1]) Diese Zeitschrift **30**, 345.

Hierauf lässt man den Niederschlag, welcher sämmtliches Blei enthält, sich absetzen, filtrirt ab, löst denselben ohne nachzuwaschen in Salpetersäure und bestimmt das Blei auf elektrolytischem Wege.

Auf diese Weise liessen sich in einem Kupfer noch 0,0003 % Blei vollkommen scharf nachweisen, während sich bei der Ausfällung als Sulfat nur ein negatives Resultat ergab.

Mit dem Blei fällt zugleich auch ein Theil des Antimons und des Wismuths; ob deren Abscheidung vollständig ist, hat der Verfasser nicht festgestellt.

Das bei der Elektrolyse ausgeschiedene Kupfer, Wismuth etc. und die Lösung werden zum Zweck der weiteren Analyse wieder mit der Hauptmenge vereinigt.

Bei der Bestimmung des Antimons und Arsens im Raffinadekupfer verfährt Murmann wie bei der Bestimmung des Sauerstoffs in der Kugelröhre. Man bringt 50—100 *g* Metall in Form von kleinen Stückchen oder von Blech in die Röhre, leitet reinen Wasserstoff hindurch und erhitzt dann bei langsamem Strome zum deutlichen Glühen während mindestens zwei Stunden. Es ist hierzu ein grosser mehrfacher Brenner nothwendig, dessen Flammen einen blauen inneren Kegel besitzen müssen. Auch muss man durch eine Kappe von Asbest den oberen Theil der Kugel vor Abkühlung schützen und gelegentlich umdrehen, damit sicher alles Antimon und Arsen in die Röhre übergetrieben und in Form eines Anflugs erhalten wird. Bei gleichzeitiger Bestimmung des Sauerstoffs, beziehungsweise des sich verflüchtigenden Schwefels, leitet man das entweichende Gas durch zwei Péligot'sche Röhren mit bromhaltiger Salzsäure.

Um sich zu vergewissern, ob wirklich alles Antimon und Arsen verflüchtigt ist, kann man das Kupfer in eine zweite Röhre überfüllen und wieder eine halbe Stunde glühen.[1])

Der Verfasser fand bei den von ihm untersuchten Kupfersorten keine wägbaren Mengen von Arsen und erhielt meist nur eine Spur eines Anflugs.

Der Antimonspiegel ist immer durch Blei verunreinigt und muss daher durch Behandlung mit Schwefelnatrium von diesem getrennt werden,

---

[1]) In einem Falle wurde das im Wasserstoffstrom geglühte Kupfer durch photographische Aufnahme des ultravioletten Spectrums auf Antimon, den am schwersten flüchtigen der hier in Betracht kommenden Körper, geprüft und vollkommen frei davon befunden.

um eine Schätzung der Menge zu ermöglichen. Nur in einem Falle fand sich bei Anwendung von 15 *g* Kupfer ein starker Anflug von etwa 0,0004 *g*, sonst nur schwache Anflüge auch bei Anwendung von über 50 *g* Kupfer.

Die Wägung der Spiegel wurde in der Weise ausgeführt, dass das die Spiegel enthaltende Stück der Röhre gewogen, dann die Spiegel mit einem Baumwollbausch herausgewischt und schliesslich die leere Röhre zurückgewogen wurde.

Nach Hampe kann sich beim Glühen des Kupfers im Wasserstoffstrome zwar etwas Arsen und Antimon verflüchtigen, eine quantitative Austreibung jener Metalle ist jedoch auf diesem Wege vollständig unmöglich.

Einen Anhalt, in welchem Maasse eine solche Verflüchtigung unter Umständen stattfinden kann, geben frühere Versuche von Hampe, bei welchen synthetisch dargestellte Legirungen mit 0,1024, beziehungsweise 0,550 und 1,06 % Arsen in Form von Cuproarseniat nach der Reduction im Wasserstoffstrome Legirungen gaben mit 0,0968, beziehungsweise 0,48 und 0,89 % Arsen. Eine ebenso dargestellte Legirung mit 0,50 % Antimon als Cuproantimoniat enthielt nach dem Schmelzen in Wasserstoff 0,498 % Antimon.

Murmann schaltet hier einige Bemerkungen über die Bestimmung kleiner Mengen von Antimon als antimonsaures Antimonoxyd ein. Die Methode, nach welcher das Schwefelantimon in Schwefelammonium gelöst, die Lösung in einer Schale oder in einem Tiegel verdampft, der Rückstand oxydirt und zuletzt geglüht wird, ergibt immer zu hohe Werthe, in Folge der im Schwefelammonium enthaltenen fixen Alkalien, der Kieselsäure und des Kalks. Um wenigstens die Alkalien, die Hauptverunreinigung, zu entfernen, spült man die bereits geglühte Schale mit kaltem Wasser aus, wobei kaum eine Spur Antimon in Lösung geht, und glüht nach dem Trocknen wieder.

Diese von R. Bunsen[1]) stammende Methode ist von diesem verlassen worden, da das Tetroxyd nicht beständig sei und sich verflüchtige.[2]) O. Brunck[3]) hat aber bewiesen, dass das Tetroxyd nur dann unbeständig ist, wenn reducirende Gase in den Tiegel gelangen können. Diese Ansicht bestätigt auch Murmann und empfiehlt, den Tiegel mit

[1]) Liebig's Annalen d. Chemie **106**, 3.
[2]) Diese Zeitschrift **18**, 267.
[3]) Diese Zeitschrift **34**, 171.

einem durchbohrten Deckel zu versehen und während dem Glühen einen Luftstrom durchzuleiten.

Die Bestimmung des Antimons als Trisulfid im Gooch'schen Tiegel durch Erhitzen in Kohlensäure ist mit dem Fehler behaftet, dass durch den Boden Sauerstoff eintritt und oxydirend wirkt. Bei grösseren Mengen ist immer ein kleiner Theil in Oxyde übergeführt, bei kleineren Mengen der grössere Theil.

Bei dem Erhitzen im Schwefelwasserstoff findet zwar keine Oxydation des Schwefelantimons statt, es lässt sich jedoch schwer feststellen, ob aller überschüssige Schwefel verflüchtigt ist. Murmann schlägt daher vor, das Erhitzen zuerst in Kohlensäure vorzunehmen und dann nochmals in Schwefelwasserstoff zu erhitzen.

Hampe[1]) hatte ursprünglich die Ansicht ausgesprochen, dass der Schwefel im Raffinadekupfer in Form von schwefliger Säure enthalten sei, da einerseits Schwefelkupfer sich im flüssigen Kupfer mit dem Kupferoxydul umsetzen würde und andererseits mit dem alleinigen Vorhandensein von Schwefelkupfer das Auftreten von Schwefelwasserstoff bei dem Erhitzen im Wasserstoff nicht vereinbar sei. Der letztere Grund ist allerdings durch die neueren Arbeiten über das Verhalten des Kupfersulfürs beim Glühen im Wasserstoff hinfällig geworden.

Hampe[2]) hat nun später nachgewiesen, dass durch die Chlormethode immer mehr Schwefel erhalten wird als durch die Kupferchlorid-Chlorammoniummethode und betrachtet dies als Beweis für die gleichzeitige Anwesenheit von Sulfür und Oxydul. Einen weiteren Beweis für diese Ansicht sieht Murmann in dem Verhalten des Raffinadekupfers beim Glühen im Wasserstoff, indem hierbei der Schwefel nur sehr langsam vollständig entweicht.

Da in dem Raffinadekupfer höchstens sehr geringe Mengen von Wismuth, Gold, Zinn, Antimon und Arsen enthalten sind, Arsen und Antimon sich ausserdem beim Glühen in Wasserstoff verflüchtigen, so sind nach Murmann von den aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metallen nur Silber und Blei zu beachten. Dieser Umstand gestattet die folgende sehr wesentliche Vereinfachung der Bestimmung des Kupfergehaltes. Etwa 1,2—1,5 *g* Kupfer, womöglich eine Durchschnittsprobe aus 10—20 und mehr entfetteten, gefeilten oder blank geputzten Stückchen, werden in einer bedeckten Schale in etwas verdünnter Salpetersäure in

[1]) Diese Zeitschrift 13, 225.
[2]) Diese Zeitschrift 33, 603.

der Wärme gelöst. Dann wird mit ein bis zwei Tropfen Salzsäure versetzt, etwas mehr als die zur Ueberführung in Sulfat nöthige Menge Schwefelsäure (etwa 2,5 *g*), die zuvor mit Wasser verdünnt wurde, hinzugefügt und bis zur vollständigen Verflüchtigung der Salpetersäure eingedampft. Der Abdampfungsrückstand wird mit Wasser aufgenommen, der aus Silberchlorid und Bleisulfat bestehende Niederschlag abfiltrirt und mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgewaschen. Hierauf wird die Lösung heiss mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Kupfer als Sulfür bestimmt.

Selbstverständlich kann das Kupfer auch in einem aliquoten Theil der zur Hauptanalyse verwendeten Lösung bestimmt werden.

Auch bei Abwesenheit von Blei darf die Schwefelsäure nicht durch Salzsäure ersetzt werden, da letztere immer einen Verlust an Kupfer beim Glühen bewirkt.

Während Murmann bei seinen Versuchen stets grössere Mengen von Kupfersulfür (bis über 10 *g*) zur Wägung brachte, konnte es Hampe nicht gelingen bei Anwendung von Mengen über 0,25 *g* Sulfür wirklich constante Gewichte zu erhalten. Hampe weist ferner auf die Differenzen hin, welche bei der Berechnung des Kupfers aus dem gefundenen Sulfür durch die Unsicherheit der Atomgewichte des Kupfers und Schwefels entstehen.

Murmann prüfte schliesslich auch die elektrolytische Kupferbestimmungsmethode auf ihre Genauigkeit. Bei dieser Methode ist zunächst darauf zu achten, dass die Platinschalen, welche man zur Abscheidung des Kupfers benutzt, stets unter gleichen Bedingungen gewogen werden, da die Gewichte derselben sonst erheblich differiren. Am zweckmässigsten erscheint es die Schalen zu wägen, nachdem dieselben etwa 5 Minuten an der freien Luft gestanden haben.

Zur Prüfung der Genauigkeit der elektrolytischen Ausfällung wurden einmal 0,2040 *g*, ein anderesmal 1,3702 *g* in Wasserstoff ausgeglühtes, reines, elektrolytisches Kupfer verwendet, in Salpetersäure gelöst, die überschüssige Säure grösstentheils durch Ammoniak abgestumpft und elektrolysirt. Die abdecantirte Flüssigkeit blieb bei der Prüfung mit Schwefelwasserstoffwasser vollkommen ungefärbt.

Das Gewicht des abgeschiedenen Kupfers betrug, nachdem die Schalen mit und ohne Kupfer 10, beziehungsweise 15 Minuten an der freien Luft gestanden hatten, 0,2046 *g* und 1,3712 *g*. Das in beiden Fällen etwas zu hohe Gewicht findet seine Erklärung in einem geringen Feuchtigkeitsgehalt des Kupfers.

Dass sich dies wirklich so verhält, bewies Murmann durch schwaches Glühen der die Kupferniederschläge enthaltenden Schalen im Wasserstoffstrome [1]). Nach dem Erkalten ergab sich hierbei unter Berücksichtigung des lufttrockenen Gewichtes in dem einen Falle 0,2043 *g*, im anderen 1,3701 *g*, also nahezu das Gewicht, von dem ausgegangen wurde.

Ausser bei den hier angeführten Proben wurde auch bei weiteren Analysen in den meisten Fällen durch Glühen in Wasserstoff eine ähnliche Abnahme des Gewichtes festgestellt.

Wenn also auch die elektrolytische Methode bei Anwendung von reinem Kupfer anscheinend bessere Resultate erreichen lässt, und noch dazu auf einfachere Weise, als die Sulfürmethode, so ist die erstere nach dem Verfasser trotzdem nicht anwendbar, im Falle es sich darum handelt, in einem Raffinadekupfer den Kupfergehalt zu bestimmen. Wendet man auch nur eine geringe Menge freier Salpetersäure an, um die Mitausfällung anderer Metalle zu verhüten, so wird die vollkommene Ausfällung des Kupfers doch verhindert, mindestens aber sehr erschwert. Ausserdem fällt gegen Ende der Elektrolyse das Kupfer porös aus, oxydirt sich leicht beim Trocknen und hat auch nach dem Glühen in Wasserstoff und dem Verweilen an freier Luft grössere Neigung Feuchtigkeit anzuziehen, so dass die Resultate unsicher und meist zu hoch ausfallen.

Nach Hampe kann dagegen das elektrolytische Verfahren als absolut genau bezeichnet werden, zumal es das einzige ist, welches eine directe Bestimmung des Kupfers in fast beliebig grossen Mengen gestattet. Die von Murmann beobachtete Abnahme des elektrolytisch gefällten Kupfers beim Glühen in Wasserstoff ist dadurch zu erklären, dass dasselbe nicht genügend lange bei 100° C. getrocknet wurde. Bei Werk- und Handelskupfern darf das Kupfer bekanntlich durch den Strom nicht vollständig ausgefällt werden, und es ist der in der abdecantirten Flüssigkeit verbleibende Rest des Kupfers nach der Trennung von den übrigen Metallen als Sulfür zu bestimmen, welches dann weiter auf Reinheit geprüft werden muss. Unter Anwendung grosser Substanzmengen (50 *g* Kupfer) lässt sich hierbei eine bis in die dritte Decimalstelle gehende Genauigkeit erreichen.

---

[1]) Bei diesem Glühen in Wasserstoff wird in unangenehmer Weise der Uebelstand bemerkbar, dass sich das Platin oberflächlich mit Kupfer legirt und schwer wieder rein zu bekommen ist.

der Wärme gelöst. Dann wird mit ein bis zwei Tropfen Salzsäure versetzt, etwas mehr als die zur Ueberführung in Sulfat nöthige Menge Schwefelsäure (etwa 2,5 *g*), die zuvor mit Wasser verdünnt wurde, hinzugefügt und bis zur vollständigen Verflüchtigung der Salpetersäure eingedampft. Der Abdampfungsrückstand wird mit Wasser aufgenommen, der aus Silberchlorid und Bleisulfat bestehende Niederschlag abfiltrirt und mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgewaschen. Hierauf wird die Lösung heiss mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Kupfer als Sulfür bestimmt.

Selbstverständlich kann das Kupfer auch in einem aliquoten Theil der zur Hauptanalyse verwendeten Lösung bestimmt werden.

Auch bei Abwesenheit von Blei darf die Schwefelsäure nicht durch Salzsäure ersetzt werden, da letztere immer einen Verlust an Kupfer beim Glühen bewirkt.

Während Murmann bei seinen Versuchen stets grössere Mengen von Kupfersulfür (bis über 10 *g*) zur Wägung brachte, konnte es Hampe nicht gelingen bei Anwendung von Mengen über 0,25 *g* Sulfür wirklich constante Gewichte zu erhalten. Hampe weist ferner auf die Differenzen hin, welche bei der Berechnung des Kupfers aus dem gefundenen Sulfür durch die Unsicherheit der Atomgewichte des Kupfers und Schwefels entstehen.

Murmann prüfte schliesslich auch die elektrolytische Kupferbestimmungsmethode auf ihre Genauigkeit. Bei dieser Methode ist zunächst darauf zu achten, dass die Platinschalen, welche man zur Abscheidung des Kupfers benutzt, stets unter gleichen Bedingungen gewogen werden, da die Gewichte derselben sonst erheblich differiren. Am zweckmässigsten erscheint es die Schalen zu wägen, nachdem dieselben etwa 5 Minuten an der freien Luft gestanden haben.

Zur Prüfung der Genauigkeit der elektrolytischen Ausfällung wurden einmal 0,2040 *g*, ein anderesmal 1,3702 *g* in Wasserstoff ausgeglühtes, reines, elektrolytisches Kupfer verwendet, in Salpetersäure gelöst, die überschüssige Säure grösstentheils durch Ammoniak abgestumpft und elektrolysirt. Die abdecantirte Flüssigkeit blieb bei der Prüfung mit Schwefelwasserstoffwasser vollkommen ungefärbt.

Das Gewicht des abgeschiedenen Kupfers betrug, nachdem die Schalen mit und ohne Kupfer 10, beziehungsweise 15 Minuten an der freien Luft gestanden hatten, 0,2046 *g* und 1,3712 *g*. Das in beiden Fällen etwas zu hohe Gewicht findet seine Erklärung in einem geringen Feuchtigkeitsgehalt des Kupfers.

Dass sich dies wirklich so verhält, bewies Murmann durch schwaches Glühen der die Kupferniederschläge enthaltenden Schalen im Wasserstoffstrome [1]). Nach dem Erkalten ergab sich hierbei unter Berücksichtigung des lufttrockenen Gewichtes in dem einen Falle 0,2043 *g*, im anderen 1,3701 *g*, also nahezu das Gewicht, von dem ausgegangen wurde.

Ausser bei den hier angeführten Proben wurde auch bei weiteren Analysen in den meisten Fällen durch Glühen in Wasserstoff eine ähnliche Abnahme des Gewichtes festgestellt.

Wenn also auch die elektrolytische Methode bei Anwendung von reinem Kupfer anscheinend bessere Resultate erreichen lässt, und noch dazu auf einfachere Weise, als die Sulfürmethode, so ist die erstere nach dem Verfasser trotzdem nicht anwendbar, im Falle es sich darum handelt, in einem Raffinadekupfer den Kupfergehalt zu bestimmen. Wendet man auch nur eine geringe Menge freier Salpetersäure an, um die Mitausfällung anderer Metalle zu verhüten, so wird die vollkommene Ausfällung des Kupfers doch verhindert, mindestens aber sehr erschwert. Ausserdem fällt gegen Ende der Elektrolyse das Kupfer porös aus, oxydirt sich leicht beim Trocknen und hat auch nach dem Glühen in Wasserstoff und dem Verweilen an freier Luft grössere Neigung Feuchtigkeit anzuziehen, so dass die Resultate unsicher und meist zu hoch ausfallen.

Nach Hampe kann dagegen das elektrolytische Verfahren als absolut genau bezeichnet werden, zumal es das einzige ist, welches eine directe Bestimmung des Kupfers in fast beliebig grossen Mengen gestattet. Die von Murmann beobachtete Abnahme des elektrolytisch gefällten Kupfers beim Glühen in Wasserstoff ist dadurch zu erklären, dass dasselbe nicht genügend lange bei 100° C. getrocknet wurde. Bei Werk- und Handelskupfern darf das Kupfer bekanntlich durch den Strom nicht vollständig ausgefällt werden, und es ist der in der abdecantirten Flüssigkeit verbleibende Rest des Kupfers nach der Trennung von den übrigen Metallen als Sulfür zu bestimmen, welches dann weiter auf Reinheit geprüft werden muss. Unter Anwendung grosser Substanzmengen (50 *g* Kupfer) lässt sich hierbei eine bis in die dritte Decimalstelle gehende Genauigkeit erreichen.

[1]) Bei diesem Glühen in Wasserstoff wird in unangenehmer Weise der Uebelstand bemerkbar, dass sich das Platin oberflächlich mit Kupfer legirt und schwer wieder rein zu bekommen ist.

IV. Specielle analytische Methoden.

2. Auf Pharmacie bezügliche.

Von

H. Mühe.

Die Trennung von Strychnin und Brucin bewirkt G. Sandor [1]) mit Hülfe von Kaliumpermanganat, durch welches Strychnin nicht angegriffen, Brucin dagegen zerstört wird. Zur Ausführung des Versuches erwärmt man 0,2 *g* des Alkaloidgemisches in einem Becherglase mit so viel Schwefelsäure (10-procentig), als zur Lösung erforderlich ist, stellt in kaltes Wasser, setzt tropfenweise eine frisch bereitete Lösung von 2 *g* Kaliumpermanganat in 100 *g* 10-procentiger Schwefelsäure hinzu bis eben nicht mehr farblos, füllt in einen kleinen Scheidetrichter, setzt Ammoniak bis zur alkalischen Reaction zu und schüttelt 10 Minuten lang mit einem Gemische von 20 *g* Chloroform und 30 *g* Aether aus. Die klare Chloroformätherlösung wird in ein tarirtes Kölbchen filtrirt, die Flüssigkeit abdestillirt und das trockne Strychnin gewogen. Aus dem Alkaloidgemisch von Nux vomica erhielt der Verfasser 43,9 bis 45,6 Procent, aus dem der Fabae Ignatii 60,7 bis 62,8 Procent Strychnin.

Zur Unterscheidung von Guajacol und Kreosot schlägt S. Vreven [2]) folgendes Verfahren vor. Bringt man in ein Reagensglas einen Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit, zwei bis drei Tropfen Aether, je einen bis zwei Tropfen concentrirte Salpetersäure und Salzsäure und schüttelt gut durch, so färbt sich die Mischung, namentlich die ätherische Schicht, zuerst rothbraun. Nach der freiwilligen Verdunstung des Aethers treten bei Gegenwart von Guajacol bald gut ausgebildete, nadelförmige Krystalle auf, während Kreosot nur Oeltröpfchen erkennen lässt. Phenol gibt unter denselben Verhältnissen eine ganz ähnliche Reaction, doch soll die Form der angeschossenen Krystalle leicht von den aus Guajacol gebildeten Nadeln zu unterscheiden sein.

Ueber die Prüfung von Vaselin werden in der Pharmaceutischen Zeitung [3]) folgende Angaben gemacht: 2 *g* Vaselin in 5 *g* Chloroform

---

[1]) Apoth.-Ztg. 1897, No. 2; durch Pharm. Centralhalle **38**, 77.

[2]) Moniteur de la Pharmacie 1896, S. 549; durch Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **50**, 711.

[3]) Pharm. Zeitschrift f. Russland **35**, 856.

gelöst und mit 10 *cc* Wasser kräftig durchgeschüttelt, sollen durch einen Tropfen Phenolphtaleïnlösung nicht verändert werden und nach Zusatz von einem Tropfen Zehntel-Normalkalilauge eine starke Rothfärbung zeigen. Werden 10 *g* Vaselin mit 10 *g* Wasser im Wasserbade unter Umrühren eine Viertelstunde lang erhitzt, so muss das nach dem Erkalten abgegossene Wasser neutral reagiren, darf mit Chlorbaryum keine Schwefelsäurereaction geben und, auf einem Uhrglas verdampft, nur einen unwägbaren Rückstand hinterlassen. Wird Vaselin mit 98 procentiger Schwefelsäure im Wasserbade erhitzt, so tritt Bräunung ein, eine 73-procentige Säure wirkt unter denselben Bedingungen auf reines Vaselin nicht ein, wird aber gebräunt, wenn ein schlecht gereinigtes Präparat vorliegt. Zur Ausführung des Versuches schmilzt man 10 *g* Vaselin im Wasserbade, setzt 50 Tropfen einer 73 procentigen Schwefelsäure zu und erhitzt unter Umrühren eine Viertelstunde im Wasserbade. Bei reinem Vaselin wird die Schwefelsäure kaum verändert, es bildet sich weder ein dunkler Ring an der Berührungsstelle der beiden Zonen, wenn man die Säure absitzen lässt, noch ist die Säure braun gefärbt. Werden 5 *g* Vaselin mit 5 *g* kohlensaurem Natron und 25 *g* Wasser im Wasserbade eine halbe Stunde lang unter Umrühren erhitzt und wird nach dem Erkalten die wässerige Lösung abgegossen und mit verdünnter Salzsäure übersättigt, so bleibt die Flüssigkeit klar, wenn weder Harze noch Fettsäuren zugegen waren.

Eine Untersuchung des Linadins, welches von der Firma E. Hoffmann-Laroche & Co. in Basel aus der Milz hergestellt wird, hat E. Barell[1]) ausgeführt.

Das Präparat stellt ein dunkel gefärbtes, fast geruchloses, in Wasser unlösliches Pulver dar und besitzt einen ausgesprochenen Leberthrangeschmack. Beim Veraschen liefert das Linadin 3,06 % Rückstand, der neben viel Phosphorsäure auch Eisenoxyd enthält; Barell fand in dem Präparate 0,8 bis 1 % Eisenoxyd und ausserdem Jod in bestimmbarer Menge. Zur Bestimmung des Jods werden 10 *g* Linadin in einer Nickelschale mit 20 *g* Natriumcarbonat und 10 *g* Kaliumnitrat gemischt, zunächst über einem Bunsen-Brenner und schliesslich über dem Gebläse erhitzt, bis die Schmelze ruhig fliesst; nach dem Erkalten wird in Wasser gelöst und die Lösung auf 200 *cc* gebracht. 50 *cc* dieser Lösung werden in einem Scheidetrichter mit einem Gemisch aus 96 *g*

[1]) Pharm. Zeitung 1896, S. 855; durch Pharm. Centralhalle **38**, 7.

reiner concentrirter Salpetersäure und 4 *g* rauchender Salpetersäure schwach angesäuert, zweimal mit je 10 *cc* Tetrachlorkohlenstoff gut ausgeschüttelt und die vereinigten Ausschüttelungen mit $^{1}/_{100}$ Normal-Natriumthiosulfat titrirt. Der Jodgehalt des Linadins schwankt zwischen 0,0152 bis 0,0203 %.

Ueber die Prüfung von Arzneimitteln erwähne ich aus dem »Nachtrag zur Ungarischen Pharmakopöe 1896« [1]) Folgendes:

Bismuthum subsalicylicum wird auf einen Gehalt an Salpetersäure oder Nitraten geprüft, indem das Präparat [2]) mit Wasser, dem einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt sind, verrieben, das Filtrat mit dem doppelten Volumen concentrirter Schwefelsäure gemischt und das Gemisch nach dem Erkalten mit einer concentrirten Ferrosulfatlösung überschichtet wird, hierbei darf keine braune Zone auftreten.

Hydrargyrum salicylicum soll ohne Rückstand flüchtig sein, die Prüfungsvorschrift verlangt, dass 1 *g* des Präparates beim Erhitzen im Porzellanschälchen keinen Rückstand hinterlässt. Das Quecksilbersalicylat soll ferner befeuchtetes blaues Lackmuspapier nicht stark röthen; in der fünffachen Menge Natronlauge von 32 Procent soll das Präparat beim Erhitzen löslich sein und eine farblose, klare Lösung geben.

Von Codeïnum hydrochloricum werden 0,37 *g* in 10 *g* Wasser gelöst, mit einigen Tropfen Salpetersäure und 10 *cc* Zehntel-Normalsilberlösung erwärmt und geschüttelt; das Filtrat darf mit Silbernitrat oder mit Salzsäure höchstens schwach milchig werden, ein Niederschlag soll nicht entstehen.

Als Identitätsreactionen von Cortex Rhamni Purshianae werden folgende angegeben: Die Rinde schmeckt stark bitter und riecht, mit Kalilauge macerirt, schwach nach Leder; die gepulverte Rinde wird beim Verreiben mit einer kleinen Menge concentrirter Schwefelsäure roth gefärbt; mit einer Kaliumcarbonatlösung nimmt sie eine blutrothe Färbung an.

Unter Vinum Tokayense ist ein im Tokay-Gebirgszuge gewachsener, unter Verwendung trockener Beeren derselben Herkunft bereiteter, zweibuttiger, an Ort und Stelle unter entsprechender Glaubwürdigkeit erworbener Wein zu verstehen. Das specifische Gewicht soll 1,0145 bis

---

1) Pharm. Centralhalle **38**, 8.

2) Ueber die Menge des zur Prüfung zu verwendenden Präparates, sowie der Reagentien sind Angaben nicht gemacht.

1,0187 und der Alkoholgehalt 14 bis 15 Volumprocente betragen; die in 20 *cc* Wein enthaltene Säure soll 0,106 bis 0,112 *g* Weinsäure entsprechen; 100 *cc* Wein sollen beim Verdampfen 7,8 bis 8,9 *g* Extract hinterlassen. Wird der Wein auf ein Drittel eingedampft und mit Wasser auf das anfängliche Volumen verdünnt, so soll diese entgeistete Mischung nun ein specifisches Gewicht von 1,0335 bis 1,038 besitzen und den polarisirten Lichtstrahl nach links drehen.

---

3. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

F. Hofmeister.

Zur Bestimmung der Dichtigkeit des Harns findet A. Jolles[1]) die gewöhnlichen Urometer vielfach ungenügend. Er schlägt vor als Ausgangspunkte der Scala nicht wie üblich 1000 und 1050 sondern 1010 und 1035 zu benutzen. Für kleine Harnmengen bringt er eine eigene Combination von Scalen- und Gewichtsaräometer[2]) in Vorschlag. Dem gegenüber macht Th. Lohnstein[3]) darauf aufmerksam, dass eine solche Combination den theoretisch zu stellenden Anforderungen nicht genügt und bringt die Verwendbarkeit seines Gewichtsaräometers[4]) für kleine Harnquantitäten in Erinnerung.

Bestimmung des Harnstoffs. H. Moreigne[5]) hat die zahlreichen in Vorschlag gebrachten Apparate zur Bestimmung des Harnstoffs mit Bromlauge einer eingehenden Betrachtung unterzogen und selbst ein neues Urometer von zweckmässiger Gestalt hinzugefügt. Auch E. Riegler[6]) beschrieb einen ähnlichen, nach bekanntem Princip construirten Apparat, in welchem die Zersetzung des Harnstoffs durch Millon's Reagens erfolgen und das entwickelte Gasgemenge behufs Messung über einem Gemisch von Glycerin und Wasser aufgefangen werden soll. Da die Genauigkeit von derartigen volumetrischen Stickstoffbestimmungsmethoden

---

1) Centralbl. f. innere Medicin 1897, No. 8; Wiener med. Presse 1897, No. 8.
2) Diese Zeitschrift **36**, 221.
3) Centralbl. f. innere Medicin 1897, No. 12.
4) Diese Zeitschrift **34**, 65, 185 und 487.
5) Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **5**, 321 u. 379.
6) Apotheker-Zeitung **12**, 89; Pharm. Centralhalle **38**, 579; Wiener med. Blätter 1896, No. 21.

jener von anderen bereits eingebürgerten, bequemen Verfahren nachsteht, sehe ich von der näheren Beschreibung der betreffenden Apparate ab.

Bestimmung der Harnsäure und der Xanthinbasen. Bei der gemeinsamen Abscheidung von Harnsäure und Xanthinbasen mittelst ammoniakalischer Silberlösung und Bestimmung des Stickstoffs im Niederschlag erhält man bei directer Fällung im Harn (Vorgehen nach Haycraft[1]) merklich höhere Werthe als nach vorgängiger Entfernung des Tripelphosphatniederschlags (Verfahren nach Camerer[2]). Löst man den nach Haycraft erhaltenen Niederschlag nach Huppert[3]) in Bisulfitlösung und schlägt neuerdings Harnsäure und Xanthinbasen in Verbindung mit Kupferoxydul nieder, so erhält man, wie R. Arnstein[4]) mittheilt, nahezu dieselben (durchschnittlich um 2,5 % höhere) Werthe wie nach Camerer. Weder die eine noch die andere Bestimmungsweise wird durch Anwesenheit der im Harn etwa vorhandenen geringen Mengen von Rhodan oder Albumose beeinträchtigt. Hingegen setzen sie beide die sorgfältige Entfernung von Eiweiss voraus, doch wird das Verfahren von Camerer durch geringen Eiweissgehalt nicht so störend beeinflusst wie jenes nach Haycraft. Auf Grund seiner Versuche empfiehlt Arnstein nachstehendes Vorgehen. 240 *cc* Harn werden in einem Messcylinder mit Magnesiamischung (100 *g* Chlormagnesium im Liter enthaltend) versetzt, mit 20 procentigem Ammoniak auf 300 *cc* aufgefüllt und vom Phosphatniederschlag abfiltrirt. Aus 125 *cc* des Filtrats (entsprechend 100 *cc* Harn) fällt man mit 10 *cc* ammoniakalischer Silberlösung (26 *g* Silbernitrat im Liter) Harnsäure und Xanthinbasen als Silberverbindungen, bringt den Niederschlag auf ein ausgewaschenes Filter und wäscht mit ammoniakalischem, dann mit reinem Wasser aus, bis das Waschwasser Lackmuspapier nicht mehr bläut. Ist das zuerst ablaufende Filtrat trüb, so muss es auf das Filter zurückgebracht werden. Ein Zusatz behufs Klärung — empfohlen wurden Natriumbicarbonat, Calciumcarbonat, Talk — bietet keinen Vortheil. Im Niederschlag sammt Filter wird der Stickstoffgehalt nach Kjeldahl bestimmt. Die Differenz zwischen diesem Werth und dem Stickstoffgehalt der nach Ludwig-Salkowski bestimmten Harnsäure ergibt den Stickstoffwerth der Xanthinbasen.

[1]) Diese Zeitschrift **25**. 165.
[2]) Diese Zeitschrift **28**, 751 und **30**. 648.
[3]) Diese Zeitschrift **36**. 546.
[4]) Zeitschrift f. physiolog. Chemie **23**, 417.

Eine Vereinfachung der Silbermethode für ärztliche Zwecke glaubt E. H. Bartley[1]) durch nachstehende Modification erreicht zu haben: Man versetzt 50 oder 100 *cc* klaren Harns mit 5 *cc* Magnesiamischung und etwa 10 *cc* Ammoniak, erhitzt auf dem Wasserbad und setzt so lange $^1/_{50}$ Normal-Silberlösung zu, bis ein klar filtrirter Tropfen[2]), mit Schwefelalkali zusammengebracht, keine wolkige Dunkelfärbung mehr gibt. Jeder Cubikcentimeter der Silberlösung entspricht 0,00336 *g* Harnsäure. Da der zur Erreichung der Endreaction benöthigte Silberüberschuss 1 % der Harnmenge beträgt, so ist dieser Betrag von dem verbrauchten Volumen Silberlösung abzuziehen. Bei Ausführung der Titration in der Hitze soll bloss die Harnsäure zur Abscheidung kommen. Lässt man nach beendetem Versuch erkalten und titrirt jetzt weiter, so ergibt sich ein weiterer Silberverbrauch bis zum neuerlichen Erreichen der Endreaction, welcher annähernd der Menge der vorhandenen Xanthinbasen entspricht.

Das Hopkins'sche Verfahren der Harnsäurebestimmung[3]) hat O. Folin[4]) einer eingehenden Untersuchung unterzogen. In Uebereinstimmung mit A. Cazé[5]) fand er, dass ausser Chlorammonium auch andere Ammonsalze, Sulfat und Oxalat, sowie auch das von Cazé nicht geprüfte Acetat und Carbonat, bei Sättigung harnsaures Ammon völlig abscheiden. Er stellte aber weiter fest, dass hierzu die Sättigung nicht immmer nöthig ist. So scheidet Zusatz von 10 % Ammonsulfat Ammonurat aus seiner Lösung bis auf einen Rest von 1 *mg* auf 100 *cc* Filtrat aus. Die Titrirung der Harnsäure mit Permanganat findet er, bei Zugrundelegung des von Hopkins angegebenen Wirkungswerthes (1 *cc* $^1/_{20}$ Permanganatlösung = 3,75 *mg* Harnsäure), bei Zusatz von 15 *cc* concentrirter Schwefelsäure auf 100 *cc* Flüssigkeit und bei Einhaltung einer Reactionstemperatur von 55—56°, sehr genau und empfehlenswerth. Eine Störung der Bestimmung durch etwa aus Harn mitgefälltes Xanthin und Hypoxanthin ist durch den Umstand ausgeschlossen, dass

---

[1]) The Journal of the American chemical Society **19**, 649; Chem. Centralbl. 1897, II, S. 644.

[2]) Zu diesem Zweck verschliesst Bartley eine Pipette unten mit Baumwolle, so dass nur klare Flüssigkeit in die Pipette eintritt, und entfernt die Baumwolle vor Auslassen des Tropfens.

[3]) Diese Zeitschrift **32**, 266 und **35**, 727.

[4]) Zeitschrift f. physiolog. Chemie **24**, 224.

[5]) Thèse 1895, Lille. Jahresbericht f. Thierchemie 1895, S. 80.

diese auf Permanganat nicht reagiren. Absichtlich zugefügtes Guanin erhöht die Harnsäurewerthe so unbedeutend, dass bei dem jedenfalls sehr geringen Guaningehalt des Harns von dieser Seite keine Störung zu befürchten ist. Auf Grund dieser Befunde gelangt Folin zu einem vereinfachten Verfahren, das er als das vorläufig beste wie nachstehend kurz beschreibt: Zusatz von Ammonsulfat bis zu 10 *g* für 100 *cc* Harn, zweistündiges Stehen, Waschen des Niederschlags mit zehnprocentiger Ammonsulfatlösung bis zum Verschwinden der Chlorreaction, Titrirung des gelösten Urates unter Zufügung einer Correctur von 1 *mg* zum Endresultat. Ueber die allgemeine Anwendbarkeit des Verfahrens soll weitere Prüfung entscheiden.

Neue methodische Vorschläge für die Bestimmung der Harnsäure liegen vor von F. W. Tunnicliffe und O. Rosenheim,[1]) dann von E. Riegler.[2]) Beide setzen bei ihrer Anwendung auf Harn die Isolirung der Harnsäure in annähernd reinem Zustande voraus. Das Verfahren der zuerst genannten Untersucher ist ein acidimetrisches. Es beruht auf der Leichtlöslichkeit der Harnsäure in Piperidinlösung. Man vertheilt die zu bestimmende Harnsäure in Wasser, erhitzt zum Sieden und titrirt mit $^1/_{20}$ Normalpiperidinlösung und Phenolphtaleïn als Indicator. 1 *cc* Piperidinlösung zeigt 0,0084 *g* Harnsäure an. Die Piperidinlösung wird durch Titriren auf $^1/_{20}$ Normalsalzsäure unter Verwendung des gleichen Indicators gestellt. Der Wägung gegenüber ergibt das Verfahren einen unbedeutenden Verlust.

Riegler's Vorschlag geht von der Beobachtung aus, dass 1 *g* Harnsäure beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure 212—219 *cc*, im Mittel 215 *cc* Gas entwickelt. Die aus Harn durch Fällen mit Salzsäure (zweckmässiger nach Fokker, Hopkins oder Salkowski-Ludwig) erhaltene Harnsäure soll in einem hierzu geeigneten Apparat, zum Beispiel demselben, mit welchem Riegler auch die Harnstoffbestimmungen vornimmt, mit Salpetersäure zum Sieden erhitzt und ihre Menge aus dem Volumen des entwickelten Gases auf Grund obigen Befunds berechnet werden.

---

[1]) Centralbl. f. Physiol. **11**, 434. Vorl. Mitthlg. im British med. Journal vom 27. Febr. 1897.

[2]) Wiener med. Blätter 1897, No. 21, S. 347.

Schliesslich sei erwähnt, dass die Unzuverlässigkeit des Krüger-Wulff'schen Verfahrens[1]) neuerdings durch eine Untersuchung von A. E. Taylor[2]) dargethan worden ist.

Nachweis von Histon und Nucleohiston im Harn. R. Kolisch und R. Burian[3]) wiesen in dem Harn eines Leukämischen Histon in folgender Weise nach: Der eiweissfreie oder enteiweisste Harn wurde mit Alkohol gefällt, der Niederschlag mit heissem Alkohol gewaschen, dann in kochendem Wasser gelöst. Die Flüssigkeit, nach dem Abkühlen mit Salzsäure angesäuert und einige Stunden stehen gelassen, schied Harnsäure ab, die abfiltrirt wurde, worauf Ammon einen sich langsam absetzenden Niederschlag fällte, welcher auf dem Filter gesammelt und so lange mit ammoniakalischem Wasser gewaschen wurde, als das Filtrat noch die Biuretreaction gab. Der ausgewaschene Niederschlag war in Essigsäure löslich, erwies sich durch die Biuretreaction als ein Proteïnkörper und durch sein Vermögen, beim Erhitzen in eine in Mineralsäuren leicht lösliche coagulirte Modification überzugehen, als ein Histon.[4])

Vermuthlich war das gefundene Histon durch Zerfall von Nucleohiston in den Harn gelangt, doch war letzterer Körper im Harn nicht aufzufinden. Hingegen gelang A. Jolles[5]) bei einem Fall von Pseudoleukämie dieser Nachweis. Der Harn gab mit Essigsäure einen Niederschlag, welcher, abfiltrirt und mit verdünntem Natriumcarbonat gelöst, sich durch Bittersalz nicht aussalzen liess und, durch wiederholtes Lösen in Natronlauge und Ausfällen mit Essigsäure gereinigt, über 3 % Phosphor enthielt. Bei Behandlung mit einprocentiger Salzsäure während mehrerer Stunden wurde Histon abgespalten, welches das oben angegebene Verhalten zeigte.

---

1) Vergl. diese Zeitschrift **33**, 768 und **36**, 546.

2) Centralbl. f. innere Medicin **18**, 873.

3) Zeitschrift f. klinische Medicin **29**, 374.

4) Als Histon hat A. Kossel, Zeitschrift f. physiol. Chemie **8**, 511 einen aus den Kernen der Vogelblutkörperchen darstellbaren Eiweisskörper von obigen Eigenschaften beschrieben, der später von L. Lilienfeld (ebenda **18**, 482) auch als Spaltungsproduct des in den Leukocyten enthaltenen Nucleohistons aufgefunden wurde.

5) Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft **30**, 172.

V. Atom- und Aequivalentgewichte der Elemente.

Von

H. Bayerlein.

Das Atomgewicht des Quecksilbers hat W. L. Hardin[1]) in analoger Weise bestimmt, wie das des Silbers. Im Anschluss an den bereits besprochenen ersten Theil der Arbeit[2]) referire ich nachstehend über die Ergebnisse dieser Bestimmung.

II. Bestimmung des Atomgewichts des Quecksilbers.

Die Ermittelung des Atomgewichts des Quecksilbers durch Elektrolyse der Lösung von Quecksilberoxyd in Cyankalium ergab zu hohe Resultate; auf die von Hardin ausgeführten diesbezüglichen Versuche kann hier nur verwiesen werden.

Die gültigen Bestimmungen wurden durch Elektrolyse gut krystallisirender Quecksilbersalze vorgenommen. Es gelangten zur Anwendung:

1. Quecksilberchlorid.

Dasselbe wurde in reinem Zustande aus dem Handelspräparat dargestellt, indem dieses in Wasser gelöst, filtrirt und zur Krystallisation gebracht wurde. Die getrockneten Krystalle wurden aus einer Porzellanschale in einen Glastrichter sublimirt, das Sublimat in Wasser gelöst, filtrirt und wieder zur Krystallisation gebracht. Das nochmals sublimirte Präparat wurde für die Bestimmungen in einem Wägegläschen im Exsiccator aufbewahrt. Zur Elektrolyse des Quecksilberchlorids wurde eine abgewogene Menge in etwas Cyankalium gelöst und aus dieser Flüssigkeit, in gleicher Weise wie beim Silber angegeben, das Quecksilber durch den elektrischen Strom abgeschieden. Stromstärke und Dauer der Elektrolyse waren folgende:

Während 4 Stunden $N.D_{100} = 0{,}02$ Amp.
« 6 « « $= 0{,}05$ «
« 6 « « $= 0{,}10$ «
« 6 « « $= 0{,}30$ «

Wurde mehr Quecksilberchlorid zur Elektrolyse verwandt, als 0,5 *g* Hg entspricht, so liess man den starken Strom 2 Stunden länger wirken, als oben angegeben.

1) The Journal of the American chemical Society **18**, 990.

2) Vergl. diese Zeitschrift **37**, 67.

Zur Reduction auf den luftleeren Raum wurde das specifische Gewicht des Quecksilberchlorids zu 5,41 und das des Quecksilbers zu 13,59 angenommen, zur Berechnung des Atomgewichts wurde Chlor = 34,45 gesetzt.

Zehn Versuche lieferten folgende Resultate.

Nr.	Angewandtes Quecksilberchlorid. *g*	Abgeschiedenes Quecksilber *g*	Atomgewicht des Quecksilbers
1	0,45932	0,33912	200,030
2	0,54735	0,40415	200,099
3	0,56002	0,41348	200,053
4	0,63586	0,46941	199,947
5	0,64365	0,47521	200,026
6	0,73281	0,54101	199,988
7	0,86467	0,63840	200,038[1])
8	1,06776	0,78825	199,946
9	1,07945	0,79685	199,917
10	1,51402	1,11780	200,028
		Mittel:	200,006

Aus der Gesammtmenge des angewandten Quecksilberchlorids und des abgeschiedenen Metalles berechnet sich das Atomgewicht zu 199,996.

2. Quecksilberbromid.

50 *g* metallisches Quecksilber wurden in einem Gefäss mit Wasser übergossen und mit reinem Brom, welches, um es von Chlorspuren zu befreien, zweimal über Mangandioxyd destillirt worden war, bis zur Sättigung versetzt. Hierauf wurde in heissem Wasser gelöst, filtrirt und zur Krystallisation gebracht. Die vollkommen getrockneten Krystalle wurden vorsichtig aus einer Porzellanschale in Glastrichter fractionirt sublimirt und die Mittelfraction in Wägegläschen für die Atomgewichtsbestimmungen im Exsiccator aufbewahrt.

Die Elektrolyse des Quecksilberbromids wurde wie die des Chlorids ausgeführt. Zur Reduction der Gewichte wurde das specifische Gewicht des Quecksilberbromids zu 5,92 angenommen, und zur Berechnung des Atomgewichtes Brom = 79,95 gesetzt. 10 Versuche lieferten folgende Resultate.

[1]) Im Original steht 200,838, was den gegebenen Daten zu Folge als Druckfehler zu betrachten ist.

Nr.	Angewandtes Quecksilberbromid g	Abgeschiedenes Quecksilber g	Atomgewicht des Quecksilbers
1	0.70002	0,38892	199,898
2	0,56430	0,31350	199,876
3	0,57142	0,31750	199,938
4	0,77285	0,42932	199,832
5	0,80930	0,44955	199,814
6	0,85342	0,47416	199,911
7	1,11076	0,61708	199,869
8	1,17270	0,65145	199,840
9	1,26186	0,70107	199,899
10	1,40142	0,77870	199,952
		Mittel:	199,883

Aus der ganzen Menge des verwandten Materials und des erhaltenen Metalls ergibt sich ein Atomgewicht von 199.885.

Von Quecksilbersalzen mit organischen Säuren fand der Verfasser als geeignet für Atomgewichtsbestimmungen

3. Das Quecksilbercyanid.

Dasselbe wurde durch Lösen von Quecksilberoxyd in Cyanwasserstoffsäure erhalten, zu welchem Zwecke beide in reinstem Zustande hergestellt wurden. Das Quecksilberoxyd wurde gewonnen durch Fällen von zweimal sublimirtem und umkrystallisirtem Quecksilberchlorid mit Natronlauge. welch' letztere durch Eintragen von Natrium in destillirtes Wasser erhalten worden war. Die Cyanwasserstoffsäure wurde durch Destillation eines Gemisches von 500 *g* Ferrocyankalium mit 300 *g* concentrirter Schwefelsäure und 700 *g* destillirtem Wasser dargestellt und durch nochmalige Destillation gereinigt.

50 *g* Quecksilberoxyd wurden in warmer Cyanwasserstoffsäure gelöst; die Lösung wurde filtrirt und zur Krystallisation gebracht, die erhaltenen Krystalle wurden nach dem Umkrystallisiren mit kaltem Wasser gewaschen und 6 Stunden im Luftbad bei 50° getrocknet. Hierauf wurden sie im Achatmörser fein zerrieben, 24 Stunden im Luftbad bei 55° getrocknet und in einem Wägegläschen im Exsiccator aufbewahrt.

Zum Zwecke der elektrolytischen Zersetzung wurde eine abgewogene Menge des Präparates in der zur Abscheidung dienenden

Platinschale in Wasser gelöst, nach erfolgter Lösung verdünnt, mit einem Tropfen reiner Schwefelsäure versetzt und, wie beim Quecksilberchlorid angegeben, der Elektrolyse unterworfen.

Zur Reduction der Gewichte auf den luftleeren Raum wurde das specifische Gewicht des Quecksilbercyanids zu 4,0 angenommen, zur Berechnung des Atomgewichts Kohlenstoff = 12,01 und Stickstoff = 14,04 gesetzt. Die Resultate sind nachstehend zusammengestellt.

Nr.	Angewandtes Quecksilbercyanid *g*	Abgeschiedenes Quecksilber *g*	Atomgewicht des Quecksilbers
1	0,55776	0,44252	200,063
2	0,63290	0,50215	200,092
3	0,70652	0,56053	200,038
4	0,80241	0,63663	200,075
5	0,65706	0,52130	200,057
6	0,81678	0,64805	200,103
7	1,07628	0,85392	200,077
8	1,22615	0,97282	200,071
9	1,66225	1,31880	200,057
10	2,11170	1,67541	200,077
		Mittel:	200,071

Die ganze Menge des angewandten Quecksilbercyanids und des abgeschiedenen Quecksilbers ergibt einen Atomgewichtswerth von 200,070.

Weitere Versuche zur Atomgewichtsbestimmung gründete der Verfasser auf das Faraday'sche elektrolytische Gesetz der Abscheidung verschiedener Elemente durch denselben Strom im Verhältniss ihrer Atomgewichte.

Zur Elektrolyse gelangten Silber- und Quecksilbersalze. Als Anoden zur Abscheidung dienten zwei vollkommen gleiche Platinschalen, als Kathoden gleich lange und gleich dicke Platindrahtringe, zur steten Controle der Stromstärke war ausserdem in den Stromkreis, in welchen beide Schalen eingeschlossen waren, ein Wasserstoff-Voltameter eingeschaltet.

In eine der Schalen wurde eine Lösung von Kaliumsilbercyanid, in die andere eine Lösung von Kaliumquecksilbercyanid, beide einen geringen Ueberschuss von Cyankalium enthaltend, gebracht. Die Menge

der in den Lösungen enthaltenen Metalle wurde den Atomgewichten von Silber und Queksilber annähernd proportional gewählt.

Nachdem die Lösungen die Temperatur des Raumes angenommen hatten, wurde der Stromkreis geschlossen und so lange elektrolysirt, bis ungefähr die Hälfte der in Lösung befindlichen Metalle abgeschieden war. Hierauf wurde mit vollkommen gleichen Vorrichtungen zu gleicher Zeit, ohne den Strom zu unterbrechen, die Flüssigkeit aus den Schalen abgezogen; die Schalen wurden mit kochendem Wasser einigemal ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Die Abscheidung der Metalle wurde bei den verschiedenen Versuchen aus verschieden stark concentrirten Lösungen und mit verschieden starken Strömen vorgenommen. Als geeignetste Stromstärke erwies sich bei den Versuchen eine solche, welche in der Stunde 1 *cg* Silber zu fällen vermag.

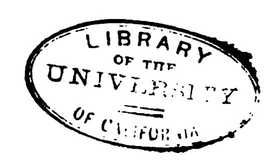
Die Resultate dieser Bestimmungen sind nur mässig befriedigend, nachstehend sind 7 Versuche aufgeführt, zu deren Berechnung das Atomgewicht des Silbers zu 107,92 angenommen wurde.

Nr.	Abgeschiedenes Quecksilber *g*	Abgeschiedenes Silber *g*	Atomgewicht des Quecksilbers
1	0,06126	0,06610	200,036
2	0,06190	0,06680	200,007
3	0,07814	0,08432	200,021
4	0,10361	0,11181	200,011
5	0,15201	0,16402	200,061
6	0,26806	0,28940	199,924
7	0,82808	0,89388	199,929
		Mittel:	199,996

Aus der Gesammtmenge des erhaltenen Quecksilbers und Silbers berechnet sich ein Atomgewichtswerth = 199,971.

Aus den Mittelwerthen der 4 Serien von Bestimmungen ergibt sich im Mittel für Quecksilber das Atomgewicht zu 199,989 und aus den Gesammtmengen der einzelnen Serien berechnet die Zahl 199,981. Aus diesen beiden Zahlen resultirt für Quecksilber der Werth 199,985 oder die Zahl **200**.

Der Bericht über den letzten Theil dieser Arbeit, die Bestimmung des Atomgewichts des Cadmiums betreffend, folgt in einem der nächsten Hefte.



Ueber die Bestimmung des Zuckers und über die polarimetrischen Untersuchungen bei Süssweinen.

Von

Arthur Bornträger.

Vor längerer Zeit habe ich angegeben[1]), wie ich Süssweine gleichzeitig für die Polarisation und für die Fehling-Soxhlet'schen Titrirungen vorbereite, sowie in welcher Weise ich den Nachweis von Saccharose in Weinen ausführe. Letztere sollen in der Kälte mit Alkalilauge genau neutralisirt, sodann auf dem Wasserbade bis auf etwa die Hälfte (nicht bis zur Syrupdicke) eingedampft werden, wobei keine alkalische Reaction auftreten darf[2]), nach dem Erkalten mit mässigen Mengen Bleiessig entfärbt, zum ursprünglichen Volumen wieder aufgefüllt und durch trockenes Papier filtrirt werden. Das neutrale oder schwach sauere Filtrat ist nach dem Stehen über Nacht[3]) geeignet für die polarimetrischen Beobachtungen und, nach entsprechender Verdünnung, auch für die Titrirungen[4]) nach Fehling-Soxhlet. Um etwa gegenwärtige Saccharose aufzufinden und zu bestimmen, soll man den Wein mit $^1/_{10}$ Volumen Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,1 während einer Viertelstunde auf 65—70° C. erhitzen, dann neutralisiren und wie oben weiter verfahren. Aus einer etwa eingetretenen deutlichen Verschiebung des Rotationsvermögens nach links hin ergibt sich die Gegenwart, und aus einer Erhöhung des Reductionsvermögens die Menge der vorhandenen Saccharose.

---

[1]) L'Orosi 1888, S. 325; Zeitschrift f. angew. Chemie 1889, S. 477. 505, 538.

[2]) Um das Auftreten einer alkalischen Reaction beim Eindampfen zu verhüten, beendigt man am besten die Neutralisation in der Hitze; vgl. Chem. Rundschau 1896, S. 41, 62.

[3]) Jedenfalls erst nach mehreren Stunden.

[4]) Ueber die Ausführung der Titrirungen vgl. diese Zeitschrift **34**, 19.

Da diese Arbeitsweise in mehreren Punkten von derjenigen Anderer abweicht, so erachtete ich es als erforderlich, die Genauigkeit meines Verfahrens darzulegen. Ich entschloss mich daher, die Zulässigkeit und Zweckmässigkeit der einzelnen Operationen zu beweisen, welchen ich die Weine vor der optischen und chemischen Prüfung unterwerfe. Ferner wollte ich den Einfluss der verschiedenen Gehalte von Weinen an Zucker und Alkohol auf die Genauigkeit der Resultate der polarimetrischen Beobachtungen besprechen. Es boten sich somit betreffs der letzteren die folgenden Hauptfragen dar. Welchen Einfluss üben auf die Genauigkeit der Resultate der polarimetrischen Beobachtungen bei Süssweinen aus:

1. Der Gehalt der Weine an reducirendem, linksdrehendem Zucker?
2. Der Gehalt an Alkohol?
3. Das Eindampfen des neutralisirten Weines auf dem Wasserbade?
4. Die beschriebene Behandlung des Weines mit Salzsäure?
5. Die Kalium- oder Natriumsalze, welche sich beim Neutralisiren des schon mit Salzsäure behandelten Weines und bei der nachfolgenden Ausfällung mit Bleiessig bilden?
6. Das im Filtrate verbleibende Bleisalz?
7. Das Volumen des Niederschlages von Bleisalzen?

Die drei ersten Fragen habe ich seiner Zeit bereits eingehend behandelt [1]. Ich habe indessen zu meinen damaligen Ausführungen Folgendes zu bemerken:

Die von mir seiner Zeit (Zeitschrift f. angew. Chemie 1889, S. 481) für verschiedene Concentrationen der Lösungen angegebenen specifischen Rotationen $[\alpha]_D^{20}$ der wasserfreien Dextrose sind die von Tollens selbst angezeigten und gehen selbstverständlich nicht aus der Gleichung Gubbe's für den Invertzucker hervor, wie dies dagegen in jener Abhandlung, in Folge des Ausfallens einiger Zeilen beim Abdrucke, den Anschein haben könnte.

In der zweiten Auflage des ausgezeichneten Werkes v. Lippmann's: »Die Chemie der Zuckerarten« (S. 443), welche übrigens von den seiner Zeit von mir für $p = 5$ bis 30 berechneten Werthen für $[\alpha]_D^{20}$ der Lävulose nur die aus der von Jungfleisch und Grimbert für die Lävulose aufgestellten Formel abgeleiteten, nicht aber die aus

[1] Zeitschrift f. angew. Chemie 1889, S. 477, 505, 538.

Gubbe's Invertzuckerformel hervorgehenden aufführt, ist gesagt, dass nach Ost[1]) die von Jungfleisch und Grimbert, sowie von mir erhaltenen Werthe schon für t = 20° um 3 % zu niedrig ausfallen. Hierzu bemerke ich, dass die von mir aus Gubbe's Invertzuckerformel berechneten Werthe für $[\alpha]_D^{20}$ der Lävulose um 3,05 bis 5,8 die aus der Lävuloseformel von Jungfleisch und Grimbert hervorgehenden überragen. Uebrigens hatte ich nicht behauptet, dass eine der beiden Gleichungen die wirklich richtigen Werthe liefere. Ich hätte dies auch nicht thun können, da ich selbst keine Bestimmungen des Rotationsvermögens der Lävulose ausgeführt hatte.

In einer der citirten Arbeiten (S. 539) hatte ich das von mir beobachtete, allmähliche Ansteigen der Drehung der Lösung eines durch Verdunsten in der Kälte erhaltenen Invertzuckersyrups aus der Birotation der Dextrose zu erklären gesucht, dazu aber bemerkt, dass nach Jungfleisch und Grimbert[2]) auch die Lävulose Birotation zeigt. Da indessen die Birotation der Dextrose eine stärker ausgeprägte ist als diejenige der Lävulose (bei den wasserfreien Zuckerarten), und da die Rotationen dieser beiden Zuckerarten entgegengesetzter Richtung sind, so sagte ich später[3]), der Invertzucker müsse eine Art umgekehrter Birotation (Semirotation) zeigen, wie ich sie auch thatsächlich beobachtet hatte. Ich fügte die Vermuthung hinzu, dass Hönig und Jesser[4]) an diese umgekehrte und nicht an eine wahre Birotation gedacht hätten, als sie sagten, dass der Invertzucker (von ihnen durch Mischen gleicher Theile wasserfreier Dextrose und ebensolcher Lävulose künstlich dargestellt) »in hohem Grade« Birotation gezeigt habe.

Das allmähliche Ansteigen der Linksdrehung der Lösung des obigen in der Kälte erhaltenen Invertzuckersyrups könnte auch, wie ich ebenfalls schon hervorgehoben habe[3]), durch die folgenden Thatsachen veranlasst gewesen sein. Nach Gubbe[5]) nimmt die Dextrose beim Verdünnen ihrer concentrirten wässrigen Lösungen nur allmählich das der

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **24**, (1891) 1636.

2) Comptes rendus **107**, (1888) 390; Z. d. Ver. f. d. Rübenz.-Ind. d. deutch. Reichs **38**, (1888) 986; siehe auch Tollens und Parcus, Annalen d. Chemie **257**, 167.

3) Z. d. Ver. f. die Rübenz.-Ind. d. deutsch Reichs 1890, S. 282.

4) Daselbst 1888, S. 1038.

5) Daselbst 1884, S. 1352.

geringeren Concentration zukommende kleinere [1]) specifische Drehungsvermögen an. Eine ähnliche Erscheinung, aber in entgegengesetzter Richtung, habe ich nun beim Invertzucker beobachtet. Zwei Lösungen des letzteren, von welchen die eine (I.) genau doppelt so concentrirt war wie die andere (II.), wurden mit 1, respective 3 Volumen Wasser versetzt. Bei 21,3° drehten die so erhaltenen Flüssigkeiten:

	I.	II.
nach 20 Minuten	21,3	20,9
« 35 «	21,7	21,4
« 50 «	21,9	21,6
nach 1 Stunde 20 «	22,0	21,7
« 2 Stunden 10 «	22,0	21,9
« 6 «	22,1	22,0
« 24 «	22,3	22,3
« 48 «	22,3	22,3

Theilstriche Ventzke nach links (l = 2). Es hatte also in beiden Fällen mit der Zeit eine Zunahme der Drehung stattgefunden, und zwar, wie erklärlich, im zweiten Falle eine stärkere. Meine frühere Aussage [2]), dass das erwähnte Verhalten des Invertzuckers vorläufig nur als von der Dextrose abhängig angesehen werden könne, da für die Lävulose Aehnliches meines Wissens noch nicht constatirt worden sei, erklärt sich daraus, dass ich damals die Angabe Herzfeld's [3]) übersehen hatte, nach welcher die Lävulose beim Verdünnen ihrer concentrirten wässerigen Lösungen ein ähnliches optisches Verhalten zeigt wie die Dextrose.

Da die zuletzt erörterte Eigenschaft des Invertzuckers auch für meine Versuche [4]) über den Einfluss der Concentration auf die specifische Rotation desselben von Bedeutung hätte gewesen sein können, so bemerke ich noch nachträglich, dass bei jenen Versuchen die Flüssigkeiten immer erst 24 Stunden nach ihrer Herstellung durch Verdünnung polarisirt worden sind.

Nach meinen obigen Angaben, welche mit den früheren (Zeitschrift f. angew. Chemie 1889, S. 477, 538) übereinstimmen, soll man

[1]) Vgl. Tollens, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 1876, S. 487, 1351; 1884, S. 2234.

[2]) Z. d. Ver. f. die Rübenzucker-Ind. d. deutsch. Reichs 1890, S. 282.

[3]) Daselbst 1884, S. 993.

[4]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1889, S. 477.

die nach meiner Vorschrift vorbereiteten Süssweine erst am folgenden Tage (zum mindesten aber erst nach mehreren Stunden) polarisiren, damit der Zucker wieder sein volles Rotationsvermögen erreichen kann, welches durch das Eindampfen der Flüssigkeit etwas erniedrigt worden war (daselbst S. 538). Eine solche vorübergehende Herabsetzung des optischen Drehungsvermögens hatte ich auch beim blossen Erhitzen von Invertzuckerlösungen auf 100° wahrgenommen und dazu später[1]) bemerkt, dass Gubbe (a. a. O.) Aehnliches beobachtet hatte, indem durch längeres Erhitzen von Saccharose mit Wasser und Säuren auf 60° dargestellte Invertzuckerlösungen anfangs zu schwach polarisirten und erst nach einigen Stunden die der Beobachtungstemperatur entsprechenden Drehungen annahmen.

Auf die vier letzten der seiner Zeit gestellten sieben Fragen hatte ich bisher nicht in der beabsichtigten erschöpfenden Weise antworten können, weil es mir hier an einem geeigneten Polarimeter gefehlt hatte, um die diesbezüglichen, bereits 1889 in Rom angestellten Untersuchungen zu vervollständigen.

Was indesssen die siebente Frage anbelangt, so leite ich aus meinen früheren Versuchen[2]) ab, dass die Vernachlässigung des Volumens der Niederschläge von Bleisalzen ohne Belang zu bleiben scheint, da ich auf chemischem Wege in Weinen mit 5 bis 41 % Invertzucker die nämlichen Mengen des letzteren gefunden habe, sei es, dass man in der oben angegebenen Weise verfahren war oder aber den Bleiessigniederschlag mit Wasser völlig ausgewaschen hatte, um dann in den vereinigten Filtraten den Zucker durch Titriren zu bestimmen. Dies war auch der Fall, wenn man die Abscheidung des Bleiüberschusses mit Glaubersalz oder Soda hinzufügte und wenn man so viel Chlornatrium hinzu setzte wie der beim Invertiren anzuwendenden Salzsäure entspricht. Ich hatte mich bei den Versuchen bemüht, möglichst starke Niederschläge zu erzeugen, um den eventuellen Einfluss der Volumina derselben zu erhöhen.

Was ferner die vierte und fünfte Frage anbelangt, so kann ich auf Grund der Analyse von vielen Hunderten von saccharosefreien Süssweinen versichern, dass die letzteren nach der Inversionsprobe fast genau

---

[1]) Z. d. Ver. f. die Rübenz.-Ind. d. deutsch. Reichs 1890, S. 282. (Diese Zeitschrift nenne ich von jetzt ab kurz: Z. Zucker.)

[2]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1894, S. 583.

dieselbe Rotation ergeben wie ohne die Behandlung mit Salzsäure, wenn man genau nach meiner Vorschrift zur Invertirung und Entfärbung der Weine verfährt, sowie vor und nach der Inversion bei derselben Temperatur beobachtet.

Die Differenzen haben, wie aus meiner Arbeit[1]) über die Ausführung der Inversionsprobe in der Weinanalyse hervorgeht, bei der Beobachtung im 200 *mm* Rohre, selbst bei Gesammtdrehungen um bis zu 65 Theilstrichen Ventzke nach links, nie mehr als einen Theilstrich betragen, und zwar war die Drehung nach der Inversion meistens eine höhere, seltener eine um höchstens 0,5 niedrigere. Ich lasse hier die dunkelbraunen Malagaweine ausser Betracht. Man kann somit auf Grund der Resultate der angegebenen Inversionsprobe mit genügender Bestimmtheit aussagen, ob ein süsser Wein Saccharose enthält oder nicht. In zweifelhaften Fällen würde eine Titrirung des Zuckers nach der beschriebenen Behandlung mit Salzsäure u. s. w. hinzuzufügen sein, da bei letzterer kein reducirender Zucker zerstört wird, wie ebenfalls aus der citirten Abhandlung hervorgeht. Nach meinen früheren Untersuchungen[2]) erhöhen Chlorkalium und Chlornatrium die Rotation des Invertzuckers. (Nach Pellet[3]) soll Chlornatrium das Rotationsvermögen der Lävulose schwach vermindern, dasjenige der Dextrose kaum beeinflussen.) Der Einfluss der Chloride auf das Drehungsvermögen des Invertzuckers hat sich nach meinen obigen Ergebnissen bei der Inversion mit Salzsäure in der Wärme nicht immer geltend gemacht. Er ist aber klar aus Versuchen[4]) über die Inversionsprobe bei Süssweinen in der Kälte[5]) hervorgegangen, indem dann stets die linksseitige Rotation der Flüssigkeit nach der Behandlung mit Salzsäure eine höhere gewesen ist als ohne die letztere, und zwar um bis zu 2,2 Theilstrichen Ventzke ($l = 200\,mm$) bei Gesammtdrehungen bis zu 50 Theilstrichen, auch wenn das Reductionsvermögen unverändert geblieben war. Der erwähnte Unterschied in den Resultaten bei der Inversion in der Wärme und in der Kälte hängt von einer geringen Zerstörung von linksseitigem Drehungsvermögen im ersteren Falle ab[4]). Vom essigsauren Natrium

1) Diese Zeitschrift **36**, 767.

2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1889, S. 538; 1894, S. 583; — Z. Zucker 1890, S. 282, 876.

3) Chemiker-Zeitung 1896, R. S. 233.

4) Siehe meine Arbeit über die Inversion in der Weinanalyse.

5) Z. Zucker 1890, S. 282, 876; Zeitschrift f. angew. Chemie 1894, S. 583, Anm. 12; Die deutsche Zuckerindustrie 1894, S. 1529.

wird allgemein [1]) angegeben, dass es keinerlei Einfluss auf das Drehungsvermögen des Invertzuckers ausübe. Es ist dies das einzige Alkalisalz, welches, ausser Chlorkalium oder Chlornatrium, bei meiner Vorschrift zur Inversion und Entfärbung von Süssweinen in Betracht zu ziehen war. Dass Chlornatrium und essigsaures Natrium, wie zu erwarten gewesen war, bei der Titrirung des reducirenden Zuckers keinen Einfluss ausüben, habe ich bereits anderswo gezeigt [2]).

Ich gehe nunmehr zur Erörterung der sechsten Frage über, nämlich zu derjenigen, welchen Einfluss auf die Genauigkeit der Resultate der polarimetrischen Beobachtungen (und der Titrirungen) bei süssen Weinen das im Filtrate verbleibende Bleisalz ausüben könne.

Es ist von zahlreichen Autoren über eine störende Wirkung des Bleiessigs bei der Untersuchung von Invertzuckerlösungen auf optischem und chemischem Wege berichtet worden. Bezüglich der Tragweite der einzelnen, sehr oft falsch aufgefassten, mitunter auch unklaren Angaben sind vor Allem eine oder mehrere der nachstehend aufgeführten Fragen in Betracht zu ziehen.

a) Der directe Einfluss von Bleisalzen auf die Ergebnisse der Titrirungen.
b) Der unmittelbare Einfluss der Bleiacetate auf die Resultate der polarimetrischen Beobachtungen.
c) Der Einfluss des Erhitzens oder längeren Stehenlassens von Invertzuckerlösungen mit Bleiacetaten auf das optische und chemische Verhalten des Zuckers.
d) Ein behauptetes Mitniederfallen von Zucker bei der Behandlung mit Bleiessig.
e) Die etwaige Gegenwart fremder, optisch activer oder reducirender, durch Bleiessig fällbarer Stoffe.
f) Das Volumen des Bleiessigniederschlages, sowie einer eventuellen späteren Fällung mit Soda oder Glaubersalz.

Ich gehe jetzt dazu über, betreffs einiger dieser Fragen meine eigenen Versuche und die hier interessirenden Angaben anderer Autoren anzuführen, welche ich habe auffinden können. Die fraglichen Aussagen

---

[1]) Herzfeld, Wohl, Hammerschmidt, Pellet u. Pasquier, Strohmer u. Cech, vgl. Z. Zucker 1888, S. 699, 763; bezw. 1891, S. 157; Journ. des fabricants de sucre **18**, 33; Oesterr.-Ungar. Zeitschrift f. Zuckerind. 1889, S. 747.

[2]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1889, S. 538; 1892, S. 333; 1894, S. 583; — Z. Zucker 1890, S. 282; — Die deutsche Zuckerind. 1894, S. 1529, 1563.

Anderer bezogen sich meistens auf Verhältnisse, welche bei der Analyse von Producten der Zuckerfabrikation in Betracht kommen; nur selten haben sie eine directe Bedeutung für die Weinanalyse.

a) Was den directen Einfluss von Bleisalzen auf die Ergebnisse der Titrirungen von Invertzuckerlösungen anbelangt, so habe ich meinen früheren Ausführungen[1]), bei welchen schliesslich auch Gill's[2]) Resultate in Betracht gezogen worden waren, nichts hinzuzufügen. Ich will nur nochmals[3]) hervorheben, dass ich den Vergleich meiner ersten diesbezüglichen Untersuchungen (Zeitschrift für angewandte Chemie 1892, S. 333) mit den Forschungen von Edson[4]) und Weld[5]), wie er sich in dem Referat in dieser Zeitschrift[6]) findet, nicht für ganz zutreffend halte, da diese Autoren mit Producten der Zuckerfabrikation arbeiteten, ich aber mit reinen Invertzuckerlösungen. Meines Wissens hat nur Gill vor mir diesen Gegenstand behandelt.

Wie ich schon erwähnt hatte[7]), kamen bei der Titrirung des Zuckers in Süssweinen der Einfluss der Gegenwart jener Mengen der Bleiacetate, welche bei meiner Vorbereitungsweise in Betracht zu kommen haben, vernachlässigt werden. Auch nach Haas[8]) wird in der Süssweinanalyse das Filtrat vom Bleiessigniederschlage direct titrirt. Das Bleisalz soll nach ihm die Bestimmung des reducirenden Zuckers durchaus nicht stören, sofern nicht ein zu grosser Ueberschuss des ersteren zugesetzt worden war.

b) Ueber den unmittelbaren Einfluss der Bleiacetate auf die Resultate der polarimetrischen Beobachtungen hat, meines Wissens, zuerst Gill (a. a. O.) Angaben gemacht. Er fand beispielsweise beim Verdünnen von 15 *cc* einer Invertzuckerlösung auf 50 *cc* mit Wasser, beziehungsweise mit Wasser und 2 *cc* concentrirtem Bleiessig, be-

---

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1892, S. 333; 1894, S. 236, 579. — Die Deutsche Zuckerind. 1894, S. 1529; 1895, S. 1169, 1711.

2) Journ. of the Chemical Society of London [2] **9**, (1871) 91. — Chem. News **23**, (1871) 139; Z. Zucker 1871, S. 257.

3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1895, S. 103.

4) Journal of analytical and applied chemistry **4**, (1890) 381.

5) Journal of analytical and applied chemistry **5**, (1891) 310.

6) Diese Zeitschrift **33**, (1894) 235.

7) Zeitschrift f. angew. Chemie 1894, S. 236, 579, 583; 1895, S. 103; **1897**, S. 155. — Die Deutsche Zuckerindustrie 1895, S. 1169; Chem. Rundschau **1896**, S. 41, 62.

8) Monit. scient. [4] **2**, (1888) 571.

ziehungsweise nur mit dem Bleiessig, unter Anwendung einer Beobachtungsröhre von 20 *cm* Länge und bei 24° C. Ablenkungen um — 28,25, beziehungsweise — 24,7 und + 57 (bei 25° C.) Theilstriche Soleil. Der Einfluss des Bleiessigs erstreckt sich nur auf das Drehungsvermögen der Lävulose, nicht aber auf dasjenige der Dextrose [1]), des anderen Bestandtheiles des Invertzuckers. Wenn man das Blei entfernt oder die Flüssigkeit mit Essigsäure ansäuert, so tritt wieder das ursprüngliche Rotationsvermögen der Lävulose hervor. Die Veränderung der Drehung hängt nicht von der blossen Alkalinität des Bleiessigs ab. Wahrscheinlich bildet sich eine lösliche Bleiverbindung der Lävulose mit rechtsseitigem Drehungsvermögen.

Auch Bittmann [2]) hat eine Abnahme der Linksdrehung beim Versetzen wässeriger Invertzuckerlösungen mit Bleiessig vom specifischen Gewicht 1,222 wahrgenommen, bei starkem Zusatze des letzteren sogar den Uebergang in Rechtsdrehung. Seine Resultate waren folgende für Gemische von 50 *cc* einer und derselben Invertzuckerlösung mit:

50 *cc* Wasser		Drehung	— 2,3°
45 « «	+ 5 *cc* Bleiessig;	«	— 0,8 «
40 « «	+ 10 « «	«	+ 1,0 «
30 « «	+ 20 « «	«	+ 3,7 «
10 « «	+ 40 « «	«	+ 7,5 «.

H. Winter [3]) nahm bei einer Lävuloselösung auf sehr starken Zusatz von Bleiessig den Uebergang der Links- in Rechtsdrehung wahr.

[1]) Die Angaben Gill's betreffs des fehlenden Einflusses von Bleiessig auf das Rotationsvermögen der Dextrose kann ich vollauf bestätigen, und zwar auf Grund eines Versuches mit einer 7,5 procentigen Dextroselösung, welcher 1 Volumen Bleiessig zugesetzt wurde; siehe ferner Bornträger: „Ueber die Entstehung der Urochloralsäure und die Beschaffenheit der Chloralharne“, Dissertation Marburg 1879, S. 55; Archiv der Pharmacie **216** (1880). Zu etwas anderen Ergebnissen ist später Macquaire gelangt (Journ. de Pharmacie et de Chimie [5] **18**, [1888] 197), welcher auf eine leichte, unmittelbare Verminderung der Rotation von Dextroselösungen durch viel Bleiessig schliesst, sowie Svoboda, nach welchem steigende Zusätze von Bleiessig zunächst eine merkliche Verminderung, später aber eine ganz schwache, unmittelbare Erhöhung der Polarisation verursachen (Z. d. Ver. f. d. Rübenzucker-Ind. d. deutsch. Reichs 1896, Heft 481). Pellet sagt dagegen wieder, dass Bleiessig auf die Rotation der Dextrose „keinen merklichen Einfluss“ ausübt (Bull. de l'Association des Chimistes de Sucrérie et de Distillerie **14**, [1896—97] 131).

[2]) Z. Zucker **30**, (1880) 874.

[3]) Neue Zeitschr. f. Rübenz.-Ind. 1881, S. 283.

Reichardt und Bittmann[1]) sprachen von einem ganz enormen Einflusse des Bleiessigs auf die Rotation des Invertzuckers. Zu dieser Angabe bemerke ich, dass sich dieselbe auf durch Salzsäure invertirte und dann neutralisirte Zuckerlösungen bezogen hatte.

Nach Herzfeld[2]) ist in stark sauren Lösungen der Einfluss des Bleies viel geringer, nach Herles[3]) sogar für gewöhnlich zu vernachlässigen.

J. Baumann[4]) beobachtete eine Verminderung der Rotation von Invertzuckerlösungen durch Bleiessig. Zugesetzte Essigsäure schien die ursprüngliche Drehung wieder herzustellen.

Auch ich[5]) habe hervorgehoben, dass in stark sauren Flüssigkeiten Bleiessig die Rotation des Invertzuckers nicht herabsetzen kann, da eben in solchen Lösungen das basische Bleiacetat als solches nicht mehr besteht. Ich habe ebenfalls beobachtet, dass Bleiessig das Drehungsvermögen neutraler Invertzuckerlösungen herabdrückt. Neutrales essigsaures Blei blieb dagegen absolut ohne Wirkung. Es ist eben nicht das Blei an sich, sondern nur das basische Bleisalz, welches die Drehung herabsetzt. Ich bemerkte endlich, dass die geschilderte Sachlage häufig nicht richtig aufgefasst worden war.

H. Edson (a. a. O.) hat, entgegen den diesbezüglichen Angaben Anderer, die Frage der directen Beeinflussung des Drehungsvermögens (und des Reductionsvermögens) von Invertzuckerlösungen durch Bleiessig nicht studirt. Er citirt jedoch — ohne Quellenangabe — G. L. Spencer, welcher im Jahre 1888 oder 1889 an die bereits angeführten Erfahrungen Gill's bei der polarimetrischen Untersuchung erinnert und sie bestätigt haben soll. Es war mir nicht möglich, die betreffende Quelle ausfindig zu machen. Dagegen habe ich in Spencer's Handbook for Sugar Manufacturers, II. Aufl. (1893), S. 32, 45 und 46 die hier in Betracht kommenden Angaben vorgefunden.

B. B. Ross[6]) hat ebenfalls den herabsetzenden Einfluss von Blei-

1) Z. Zucker **32**, (1882) 764.

2) Z. Zucker 1888, S. 699.

3) Daselbst S. 960; Z. f. Zuckerindustrie in Böhmen 1887/88, S. 381.

4) Z. Zucker 1889, S. 936.

5) Z. Zucker 1890, S. 883, Anm. 2.

6) Bull. de l'Association des Chimistes de Sucrérie et de Distillerie **10**, (1892/93) S. 386; U. S. Department of Agriculture, Division of Chemistry, Bulletin No. 35: Proceedings of the 9th Convention of the Association of Official Agricultural Chemists held at Washington, August 1892, edited by H. W. Wiley 1892, S. 147.

essig auf das Drehungsvermögen reiner Invertzuckerlösungen wahrgenommen. Bei starkem Zusatze der Bleilösung hat auch er den Uebergang in Rechtsdrehung beobachtet. Essigsäure stellte die ursprüngliche Rotation wieder her. Wie Ross mittheilt, ist Crawley zu ähnlichen Resultaten gelangt.

Svoboda's Versuche (l. c.) ergaben eine mehr und mehr hervortretende, starke Verminderung des Drehungsvermögens von Lävuloselösungen bei wachsenden Bleiessigzusätzen. Bleizucker bewirkte in Lösungen von Dextrose und Lävulose bei erheblichem Zusatze eine deutliche Steigerung des Drehungsvermögens.

H. Pellet[1]) fand, dass die Drehung der Lävulose durch starken Bleiessigzusatz bedeutend vermindert wird und schliesslich in Rechtsdrehung übergeht. Invertzucker verhält sich gegen Bleiessig so wie die Lävulose. Bleizucker beeinflusst, selbst in grossen Mengen zugesetzt, die Rotation der Dextrose und Lävulose nicht.

Als ich von einer reinen Invertzuckerlösung je 50 *cc* mit 10 *cc* Wasser, mit 5 *cc* Wasser und eben so viel officinellem Bleiessig (Ph. G. III.), beziehungsweise mit 10 *cc* Bleiessig versetzte und nun bei 20° C. polarisirte, beobachtete ich für $l = 200$ *mm* Linksdrehungen um 43,1, 41,4 und 39,5 Theilstriche Ventzke. Von einer anderen Invertzuckerlösung wurden 50 *cc*, das eine Mal mit 5 *cc* Wasser, das andere Mal mit 5 *cc* Bleiessig versetzt. Es ergaben sich für $l = 2$ und $t = 20$ die Drehungen —41,3, beziehungsweise —39,4. Als nur 2 *cc* Bleiessig neben 3 *cc* Wasser zur Anwendung kamen, betrug die Linksdrehung 40,2.

Als man 50 *cc* der letzten Invertzuckerlösung mit 5 *cc* Wasser, beziehungsweise mit 5 *cc* einer Bleizuckerlösung vom specifischen Gewicht 1,144 versetzte und dann bei 20° C. beobachtete, ergab sich in beiden Fällen für $l = 2$ eine Linksdrehung von 41,3 Theilstrichen Ventzke. Auch aus diesen Versuchen erhellt, dass Bleizucker (in nicht allzu grosser Menge) keinerlei, Bleiessig aber eine deprimirende Wirkung auf das linksseitige Rotationsvermögen des Invertzuckers in neutralen Flüssigkeiten ausübt.

Da nun bei richtiger Befolgung meiner Vorbereitungsmethode von Weinen das Filtrat vom Bleiessigniederschlage neutral oder schwach sauer reagirt[2]), so kommt der herabsetzende Einfluss des Bleiessigs auf

---

[1]) Bull. de l'Association des Chimistes de Sucrérie et de Distillerie **14**, (1896/97) 28, 131.

[2]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1889, S. 477, 538; 1891, S. 340, Anm. 3.

das Rotationsvermögen des Invertzuckers hier nicht in Betracht. Bleizucker übt, nach dem oben Ausgeführten, einen solchen Einfluss nicht oder kaum aus. Es wird somit die Gegenwart des Bleies im Filtrate vom Bleiessigniederschlage die Richtigkeit der Resultate der optischen Untersuchung von Süssweinen nicht beeinträchtigen.

c) Ueber den Einfluss des Erhitzens oder eines längeren Stehenlassens von Invertzuckerlösungen mit Bleiacetaten auf das optische und chemische Verhalten jenes Zuckers ist Folgendes bekannt gegeben worden.

Nach Edson (a. a. O.) büssen mit Bleizucker versetzte Invertzuckerlösungen auch bei längerem Stehenlassen nichts an ihrem Reductions- und Rotationsvermögen ein. Dasselbe Resultat habe ich, selbst mit sehr concentrirten Invertzuckerlösungen, betreffs des Reductionsvermögens erhalten, während dies dagegen beim Stehenlassen (12—48 Stunden) von mit Bleiessig (bis zu $^1/_{10}$ Volumen) versetzten Lösungen eine je nach den Umständen geringere oder grössere, aber stets nur schwache Abnahme erlitten hat[1]. Wie ich schon angedeutet hatte[2], nimmt bei langem Stehenlassen viel Bleiessig enthaltender, starker Invertzuckerlösungen auch deren optisches Rotationsvermögen ab[3]. Dies geht unter Anderem auch aus folgenden, noch nicht veröffentlichten Untersuchungen hervor. Eine mit $^1/_{10}$ Volumen Bleiessig (Ph. G. III.) versetzte reine Invertzuckerlösung drehte ($l = 2$, $t = 20^0$) nach 1, 24, 72 Stunden und nach 18 Tagen um 39,4, beziehungsweise 39,3, 38,4 und 35,1 Theilstriche Ventzke nach links. Nach 72 Stunden war die Flüssigkeit leicht, nach 18 Tagen stärker gelb geworden. Ein nach der letzteren Zeit fest am Glase haftender, sehr geringer Niederschlag löste sich nach dem Waschen in verdünnter Essigsäure ohne Aufbrausen. Diese Lösung reducirte nach dem Neutralisiren die Fehling'sche Flüssigkeit nicht, war also frei von reducirendem Zucker. Als 50 *cc* derselben Invertzuckerlösung mit nur 2 *cc* Bleiessig neben 3 *cc* Wasser versetzt worden waren, blieb die Linksdrehung (40,2) des Gemisches in 24 Stunden

---

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1894, S. 579; die deutsche Zuckerindustrie 1894, S. 1563.

[2]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1894, S. 579, Anm. 7.

[3]) Siehe auch Svoboda's Versuche über den herabsetzenden Einfluss sehr grosser Bleiessigmengen auf das optische Drehungsvermögen der Lösungen von Dextrose und Lävulose bei längerer Einwirkung in der Kälte; Z. Zucker 1896, Heft 481.

unverändert. Und dasselbe war für ein Gemisch der Zuckerlösung mit $^1/_{10}$ Volumen Bleizuckerlösung vom specifischen Gewicht 1,144 der Fall (Rotation — 41,3).

Beiläufig bemerkt, hatte mir [1]) eine mit 1 Volumen Bleiessig versetzte Dextroselösung nach 24 stündigem Stehenlassen eine Abnahme der Rechtsdrehung von 3,7 auf 3,0 Diabetometergrade ergeben ($l = 1$), ohne dass die gelb gewordene Flüssigkeit sich getrübt hätte. Unter sonst gleichen Bedingungen hatte dagegen Bleizuckerlösung (1 Volumen) keine Verminderung der Drehung bewirkt. Zu den meinigen ähnlichen Resultaten bezüglich der Wirkung des Bleiessigs auf die Rotation von Dextroselösungen bei längerem Stehenlassen ist später, aber auf Grund viel ausgedehnterer Untersuchungen, Macquaire [2]) gelangt.

Als ich Invertzuckerlösungen mit Bleizucker oder Bleiessig versetzt hatte, hat beim Eindampfen der Mischungen deren Reductionsvermögen, je nach den Verhältnissen in mehr oder weniger starkem Maasse abgenommen [3]).

Letzterer Umstand ist für die Untersuchung von Süssweinen nach meinem Verfahren ohne Bedeutung. Und da ja die Filtrate von der Fällung mit Bleiessig nicht solchen, sondern Bleizucker enthalten, so wird beim Stehenlassen der Flüssigkeiten deren Reductions- und Drehungsvermögen unverändert bleiben.

d) Dass bei der Behandlung von Invertzuckerlösungen mit Bleiessig Zucker mit niedergerissen werde, ist vielfach behauptet worden. Dabei handelt es sich meistens um Verhältnisse, welche bei der Untersuchung der Producte der Zuckerindustrie in Betracht kommen. Auf derartige, vielfach unzuverlässige oder unklare Angaben will ich hier im Allgemeinen nicht näher eingehen, aber doch Folgendes erwähnen:

Lagrange [4]) hatte beobachtet, dass die Lösungen von vielen rohen Colonialzuckern nach der Behandlung mit Bleiessig ein schwächeres Reductionsvermögen zeigten als ohne den Gebrauch der Bleilösung. Er folgerte daraus eine partielle Mitfällung von reducirendem Zucker und fügte hinzu, es sei — in dem einzigen näher studirten Falle — im

---

[1]) Inaugural-Dissertation. Marburg 1879, S. 55; Archiv d. Pharmacie **216** (1880).

[2]) Journ. de Pharmacie et de Chimie [5] **18**, (1888) 197.

[3]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1894, S. 579; die deutsche Zuckerindustrie 1894, S. 1563.

[4]) Comptes rendus **97**, (1883) 857.

gewaschenen Bleiessigniederschlage genau diejenige Menge von reducirendem Zucker enthalten gewesen, welche nach der Bleiessigfällung weniger gefunden worden war. Diese letztere Angabe wird unter anderem schon deshalb unglaublich erscheinen, weil Lagrange von einer Beseitigung des Bleiüberschusses nichts erwähnt hatte und da nach Gill (a. a. O.) und mir[1]) in bleihaltigen Invertzuckerlösungen zu wenig Zucker nach Fehling gefunden wird. Ausser von diesem letzteren Umstande konnte die von Lagrange beobachtete Differenz auch von der Gegenwart fremder, reducirender, durch Bleiessig fällbarer Stoffe[2]) in den untersuchten Colonialzuckern u. s. w. abgehangen haben[3]).

So sprechen denn in der That Commerson und Laugier[4]), sowie Ross (l. c.) und Andere, von der Anwesenheit reducirender, durch Bleiessig fällbarer Stoffe in Rohzuckern, namentlich in geringhaltigen und in der Melasse. Allerdings schlossen sie aber aus eigenen Untersuchungen und solchen Anderer, dass der Bleiessigniederschlag auch

---

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1892, S. 333; 1894, S. 236, 579; die deutsche Zuckerindustrie 1894, S. 1529; 1895, S. 1169, 1711.

[2]) Vgl. Herzfeld, Degener, Z. Zucker 1885, S. 1015; 1886, S. 183.

[3]) Letzteres gilt auch für Saillard's und Striegler's Versuche mit Rübenmelasse, welche Autoren auf eine Mitfällung von Lävulose, beziehungsweise Invertzucker, im Bleiessigniederschlage geschlossen haben; Bulletin de l'Association des Chimistes de Sucrérie et de Distillerie **10**, (1892—93), **354**, beziehungsweise Centralbl. f. d. Zuckerind. der Welt **5**, (1896) 76 b. Auch zuvor schon hatte Striegler, dessen damalige Originalarbeit mir nicht vorliegt, von der Mitfällung reducirenden Zuckers (Invertzucker) aus Melasse gesprochen; Chem. Centralblatt 1891, I, S. 211. — Svoboda (l. c.) erachtet, dass, falls in den Bleiessigniederschlag wirklich Zucker übergehen sollte, dies nicht einem einfachen „Mitniedergerissenwerden", sondern einer wahren „Zuckerfällung" in Form von Saccharaten zuzuschreiben sein würde. Diese stellen Verbindungen von Zuckern aller Art mit basisch essigsaurem Blei vor und sind in Bleizuckerlösung leicht, in Alkaliacetatlösungen, sowie in Wasser schwer löslich. Wenn nun eine Zuckerlösung gewisse Salze enthält (Chloride, Phosphate, Sulfate, Tartrate, Citrate), deren Säuren mit Blei schwer lösliche Salze bilden, so bewirkt Bleiessig — in Folge der eintretenden Zersetzung des in ihm enthaltenen Bleizuckers — mehr oder minder starke Fällungen von Zucker, wodurch sich bei Bestimmungen von Zuckern Verluste ergeben können. — Nach Pellet wird in diesem Falle die Lävulose in grösserer Menge ausgefällt als die Dextrose (Bulletin de l'Association des Chimistes de Sucrérie et de Distillerie **14**, [1896—97], 131).

[4]) Guide pour l'Analyse des Matières sucrées, 3. édit. (1884), S. 41, 201 f.

reducirenden Zucker mit niederreissen könne. Tucker[1]) hatte dagegen nur sehr geringe Mengen fremder reducirender, durch Bleiessig fällbarer Stoffe in unreinen Colonial- und Rübenzuckern vorgefunden und ein Mitfallen von reducirendem Zucker im Bleiessigniederschlage in Abrede gestellt.

Edson (a. a. O.) hatte seiner Zeit in verschiedenen Zwischen- und Abfallsproducten der Rohrzuckerfabrikation den reducirenden Zucker durch Titriren bestimmt, und zwar sowohl ohne weiteres als erst nach der Behandlung mit Bleiessig oder Bleizucker und der Abscheidung des Bleiüberschusses (durch Soda?). Die aus einem Product durch verschiedene Behandlungsweise erhaltenen Lösungeu wurden jedesmal auf gleiche Concentration gebracht. In diesen Flüssigkeiten fand Edson durch Titriren häufig fast die nämlichen Werthe, wenn kein Bleisalz oder aber Bleizucker zugesetzt worden war. Bei Anwendung von Bleiessig erhielt er viel niedrigere Zahlen, welche er für unrichtig erachtet. Edson folgert aus diesen Resultaten, dass die Anwendung des Bleiessigs zu verlassen sei.

Nach Weld (a. a. O.) können die von Edson beobachteten Differenzen unter Anderem möglicherweise von der Gegenwart reducirender, durch Bleiessig fällbarer Nichtzuckerstoffe[2]) in den untersuchten Producten abgehangen haben. Es hätte auch das angewandte Fällungsmittel vielleicht einen Unterschied in der Genauigkeit der Resultate bedingen können. Indessen gab eine etwa 1 procentige Auflösung von Invertzucker, welche ausser diesem nur Chlornatrium enthielt, bei der Titrirung dieselben Werthe, sei es, dass sie direct oder erst nach der Behandlung mit Bleiessig und der Ausfällung des Bleis durch Soda untersucht wurde.

Ich habe diese Arbeiten von Edson und Weld nur deswegen und an dieser Stelle erwähnt, weil man aus Edson's Resultaten mit einem grösseren Anscheine von Recht auf eine Mitfällung von Invertzucker hätte schliessen können als aus Lagrange's Befunden, da letzterer das Blei nicht entfernt hatte. Natürlich würde aber der Schluss zum mindesten ein voreiliger gewesen sein.

Ein ähnliches Urtheil ist über die mir vorliegenden Schlussfolgerungen vieler Anderer abzugeben, welche eine Fällung von Invert-

---

1) Chemical News **44**, (1881) 99.

2) Diese dürften dann nicht durch Bleizucker fällbar sein. B.

zucker durch Bleiessig bei der Analyse unreiner Zuckerproducte wahrgenommen zu haben wähnten.

Ich will zunächst diejenigen Angaben erörtern, bei welchen die Titrirung des reducirenden Zuckers in's Spiel gekommen ist. Bei den betreffenden Untersuchungen wurde entweder das Blei überhaupt nicht abgeschieden, oder aber die Abscheidung geschah durch Soda oder Glaubersalz[1]). Für beide Fälle kommt unter Anderem die Herabsetzung der Resultate der Titrirungen des Invertzuckers durch die blosse Gegenwart von Bleisalzen in Betracht (vgl. unter a). Falls irgend Jemand die schon mit Bleiessig, besonders aber die mit diesem und Soda behandelten invertzuckerhaltigen Flüssigkeiten gelegentlich einmal über Nacht oder noch länger stehen gelassen haben sollte, ehe sie titrirt wurden, so könnten sich auch noch aus diesem Grunde zu niedrige Resultate ergeben haben. Mit viel Bleiessig und namentlich mit Soda versetzte, concentrirte Invertzuckerlösungen büssen nämlich nach meinen Versuchen[2]) bei längerem Stehenlassen am Reductionsvermögen ein. Beim Bleiessig ist die Abnahme allerdings nur eine geringe. Es wäre wohl an der Zeit zu versuchen, die vielfach erörterte, aber meines Wissens immer noch nicht völlig klar gewordene Frage endlich einmal dadurch definitiv zu entscheiden, dass man das Blei mit Dinatriumphosphat abschiede, welches nach meinen Versuchen[3]) auch aus concentrirten Invertzuckerlösungen alles Blei zu fällen vermag, wie Seyda und Woy[4]) bestätigt haben. Eine wirklich vollständige Abscheidung des Bleies wäre namentlich auch vor der gewichtsanalytischen Bestimmung des Invertzuckers in jenen unreinen Producten mit Hülfe von Fehling'scher Lösung durchaus erforderlich, da anderen Falles in das niederfallende Kupferoxydul eine Bleiverbindung übergehen würde[5]).

---

1) Durch beide Salze ist eine vollständige Beseitigung des Bleies in Gegenwart von Invertzucker oder Lävulose nicht zu erreichen, wohl aber in Anwesenheit von Dextrose. Für die Soda haben dies Stern und Fränkel, sowie Stern und Hirsch (Zeitschrift f. angew. Chemie 1893, S. 597; 1894, S. 116), ferner in ausführlicherer Weise Bornträger, und für das Sulfat ebenfalls der letztere Autor dargethan (Zeitschrift f. angew. Chemie 1894, S. 521).

2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1894, S. 554, 579; die deutsche Zuckerindustrie 1894, S. 1563.

3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1894, S. 521.

4) Daselbst 1895, S. 286.

5) Vgl. Deutsche Zuckerindustrie 1895, S. 1169, 1711, 1741.

Was nun ferner die auf polarimetrischen Beobachtungen fussenden Angaben Anderer über die vermeintliche Fällbarkeit von Invertzucker durch Bleiessig betrifft, so ist vor Allem zu bedenken, dass Bleiessig direct, und noch mehr beim Stehenlassen der Flüssigkeiten, das Rotationsvermögen neutraler Invertzuckerlösungen herabsetzt (vgl. unter b u. c).

Natürlich bliebe auch noch die Möglichkeit der Gegenwart fremder reducirender, respective optisch activer Stoffe in jenen unreinen Zuckerproducten zu bedenken, welche von Vielen angezeigt worden ist. Ob dies immer mit vollem Rechte geschehen sei, vermag ich augenblicklich nicht zu entscheiden, da mir hier nur wenig von der betreffenden Litteratur im Original vorliegt. Ich gedenke, die Frage der Fällbarkeit von Invertzucker aus unreinen Zuckerproducten durch Bleiessig bei Gelegenheit einmal selbst zu studiren. Es wäre mir nun sehr angenehm, wenn ich zuvor von anderer Seite Aufklärung darüber erhalten könnte, ob in der so sehr ausgedehnten und mir zum allergrössten Theile hier nicht direct zugänglichen Zuckerlitteratur irgend eine Arbeit existire, welche die Frage in wirklich definitiver und erschöpfender Weise entschieden hätte. Für jetzt muss ich mich damit begnügen, den Sachverhalt dargestellt zu haben, wie er mir vorgelegen hatte.

Was nun die Weinanalyse anbelangt, so hatten mehrere Autoren[1]) geäussert, dass der Bleizucker- oder Bleiessigniederschlag Zucker mit niederreisse. Ich erinnere daran, dass bei früher[2]) von mir mitgetheilten Untersuchungen nach dem Versetzen von je 100 *cc* eines tief rothen Verschnittweines, welcher bei meiner Vorbereitungsmethode für Süssweine — aber unter Anwendung von $^1/_{10}$ Volumen Bleiessig (Ph. G. III) — einen Gehalt von 0.15 % Invertzucker ergeben hatte, mit etwa 5, 10, 20, beziehungsweise 40 *g* Invertzucker bei der Untersuchung der Gemische nach demselben Verfahren Zuckermengen gefunden worden sind, welche fast genau der Summe des ursprünglich vorhanden gewesenen und des zugesetzten Zuckers gleichkamen, und zwar selten

1) Z. B. Robinet, Manuel pratique d'analyse des vins, 4ème édition (1884). S 97. 104; Gautier, Sophistication des vins (1884); Viard, Traité général des vins page 125. Nach letzterem Verfasser glichen sich die beiden Fehler, welche durch das Mitfallen von Zucker und durch die Verminderung des wahren Gesammtvolums der Flüssigkeit beim Entstehen des Niederschlages resultiren, bei einem von ihm angestellten Versuche mit einem Weine von 5,24 Procent Invertzuckergehalt aus.

2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1894, S. 583.

etwas zu hoch, gewöhnlich aber um ein Weniges zu niedrig ausfielen. Dies gilt sowohl für die Versuche unter Auswaschen, als auch für diejenigen ohne Waschen der Niederschläge. Ganz ähnliche Resultate ergaben sich, als sowohl der ursprüngliche Verschnittwein wie die aus ihm hergestellten Süssweine (mit bis zu etwa 55 % Invertzucker) nach der Bleiessigfällung noch mit Soda oder Glaubersalz behandelt worden waren. Alle diese Angaben gelten auch für die Gegenwart von so viel Chlornatrium, wie nach der Ausführung meiner Inversionsmethode beim späteren Neutralisiren entsteht. Meistens sind die Resultate beim Auswaschen der Niederschläge um ein sehr Geringes niedriger ausgefallen als beim Unterlassen des Waschens.

Da bei den Versuchen ohne Waschen die Volumina der Niederschläge nicht berücksichtigt worden waren — natürlich ist das wahre Flüssigkeitsvolumen beim Wiederauffüllen zu 100*cc* ein zu geringes gewesen — so hätte man zu hohe Resultate finden sollen, falls nicht ein Mitfallen von reducirendem Zucker erfolgt wäre, wie ich schon (daselbst) ausgeführt hatte. Es scheinen sich also die beiden durch das Volumen des Bleiessigniederschlages und durch das Mitfallen von reducirendem Zucker bedingten Fehler selbst bei der Analyse stark süsser Weine auszugleichen. Ich kann dies mit um so grösserem Rechte behaupten, als ich bei jenen Versuchen absichtlich ziemlich grosse Bleiessigmengen ($^1/_{10}$ Volumen vom Weine) angewendet und starke Niederschläge erzeugt hatte.

Ein solcher Ausgleich jener beiden Fehler ist auch bei folgendem Versuche beobachtet worden. In je 50*cc* einer Invertzuckerlösung wurden 2,23 *g* Chlorkalium[1]) aufgelöst, worauf man das eine Mal mit Wasser, das andere Mal mit Bleizuckerlösung vom specifischen Gewicht 1,144 auf 55*cc* brachte. Im ersteren Falle drehte das Gemisch — 43,1, im zweiten das unter Vermeidung jeder Verdunstung gewonnene Filtrat — 43,0 Theilstriche Ventzke ($l = 2$, $t = 20$).

Auch bei folgenden, ohne Wahl aus einer längeren Reihe herausgegriffenen Versuchen muss ein solcher Ausgleich der beiden Fehler stattgehabt haben. Mit einer Invertzuckerlösung versetzte oder schon an sich süsse Weine, worunter auch ein dunkelbrauner Malaga, wurden nach dem Einengen auf dem Wasserbade wieder zum ursprünglichen

[1]) Entsprechend 5*cc* Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,10.

Volumen gebracht, sodann durch gereinigte Thierkohle entfärbt und am folgenden Tage untersucht, und zwar wurde

α) direct polarisirt und titrirt,

β) neutralisirt, zur Hälfte eingeengt, wieder aufgefüllt, filtrirt (bedeckter Trichter) und erst am folgenden Tage untersucht,

γ) neutralisirt, ebenso verdampft, mit wenig Bleiessig versetzt, aufgefüllt, filtrirt und nach 12 Stunden untersucht.

Die Polarisation geschah für jeden Wein immer bei derselben Temperatur. Die Resultate ergeben sich aus Tabelle I.

Tabelle I.

Linksdrehung in Graden Ventzke (l = 2)				Resultate der Titrirungen in Procenten Invertzucker		
α	β	γ	Temperatur °C.	α	β	γ
16,5	16,7	16,6	15	14,0	13,92	14,0
24,7	24,6	24,5	16	17,46	17,55	17,6
25,1	25,0	25,2	16	17,76	17,61	17,74
19,4	19,45	19,4	15	15,61	15,65	15,63
10,1	10,13	10,2	20	9,65	9,55	9,63
13,75	13,7	13,9	15	15,79	15,84	15,84
24,4	24,3	24,5	20	18,72	18,79	18,73
24,18	24,2	24,3	23	18,43	18,39	18,56
26,4	26,5	26,3	23	12,70	12,61	12,56
22,1	22,4	22,2	22	18,95	19,10	18,90

Diese Resultate zeigen unter anderem nochmals[1]), dass das Neutralisiren und das beschränkte Eindampfen von Süssweinen keinen Fehler bei der polarimetrischen Untersuchung und bei den Titrirungen verursachen.

Aus meiner ersten[2]) und aus der gegenwärtigen Abhandlung über die Bestimmung des Zuckers und über die polarimetrischen Untersuchungen bei Süssweinen geht die Zweckmässigkeit und völlige Brauchbarkeit des von mir beschriebenen Verfahrens hervor. In der That habe ich unter Anderem Folgendes erwiesen:

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1889, S. 538; 1894, S. 583.

2) Daselbst 1889, S. 477, 505, 538.



1. Der Einfluss des Procentgehaltes von Süssweinen an reducirendem Zucker auf das specifische Drehungsvermögen des letzteren kann vernachlässigt werden.

2. Die Entgeistung vor der optischen Prüfung ist beizubehalten.

3. Die genaue Neutralisation, welche einer partiellen Inversion der etwa gegenwärtigen Saccharose beim Eindampfen vorbeugt, bedingt, ebenso wie letzteres, keinerlei Fehler und erleichtert [1]) die spätere Entfärbung mit Bleiessig.

4. Die Behandlung mit Salzsäure u. s. w., wie ich sie beschrieb, erlaubt die sichere Entscheidung darüber, ob Saccharose zugegen ist — es seien denn bloss Spuren davon vorhanden — auch bei Anwesenheit von viel linksdrehendem Zucker.

5. Durch die Behandlung mit Bleiessig in der angegebenen Weise wird keinerlei Fehlerquelle eingeführt. Unter Anderem beeinflusst das im Filtrate verbleibende Blei nicht in merklicher Weise die Resultate der optischen und chemischen Untersuchung. Ferner scheint eine Ausgleichung stattzufinden zwischen den beiden Fehlern, welche von einem eventuellen Mitfallen von Zucker und von dem Volumen des Bleiessigniederschlages abhängen könnten. Das umständliche Auswaschen des letzteren ist somit überflüssig, sollte also allgemein abgeschafft werden.

Die Methode — abgesehen von der Inversionsprobe — ist denn auch von verschiedenen Autoren [2]) befolgt worden Was die gegenwärtige Neigung betrifft, den Zucker auf gewichtsanalytischem Wege zu bestimmen, so erachte ich dies für eine unnöthige Complication der Arbeit [3]), unter Anderem auch deswegen, weil dann der Bleiüberschuss abgeschieden werden müsste. Ferner gibt nach Barth [4]) bei Süssweinen das Verfahren Allihn-Meissl unter Umständen falsche Werthe.

Ich will damit schliessen, auf einige nicht ganz correcte oder unnöthigerweise complicirte Verfahren zur Vorbereitung von Süssweinen für die optische und chemische Untersuchung hinzuweisen, indem ich die Schattenseiten der betreffenden Methoden hervorhebe. Dabei berücksichtige ich nur diejenigen Angaben, welche nach dem Erscheinen

---

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1891, S. 340, 449, 599.

2) z. B. Palladino, Le Staz. sper. agr. ital. **21**, (1891) 574; Kulisch, Zeitschrift f. angew. Chemie 1893, S. 483; Seyda u. Woy, ibidem 1895, S. 286.

3) Diese Zeitschrift **34**, 19.

4) Forschungsberichte über Lebensmittel u. s. w. 1896. S. 30.

meiner ersten Mittheilung gemacht worden sind. Die officielle italienische Methode[1]), welche sehr umständlich ist, könnte bei der Anwendung auf Süssweine sehr leicht falsche, zu niedrige Resultate liefern, wie ich bereits dargethan habe[2]). Das dort vorgeschriebene Ausfällen des Bleies mit Soda würde unvollständig bleiben[3]). Es könnte ja aber, ebenso wie das Waschen der Niederschläge, fortfallen. Meine Methode wurde unter Anderem auch von einer im December 1893 in Modena abgehaltenen Privatversammlung von Directoren italienischer landwirthschaftlicher Versuchsstationen adoptirt[4]). Betreffs der hier hinzugefügten Entfernung des Bleiüberschusses mit Soda vor den Titrirungen gilt indessen für den Fall der Süssweine das zuvor Gesagte. Bei dem Verfahren nach Halenke und Möslinger[5]) (für Most, Süsswein u. s. w.) bleibt bei Süssweinen der erniedrigende Einfluss des Alkohols auf das Rotationsvermögen des links drehenden Zuckers unberücksichtigt, über welchen Einfluss ich im Jahre 1889 ausführliche Mittheilungen gemacht hatte[6]). Uebrigens erklärten später auch Seyda und Woy (a. a. O.), sowie Barth[7]) die Verjagung des Alkohols aus Süssweinen für nothwendig. Die Ausfällung des Bleies vor der vorgeschriebenen gewichtsanalytischen Bestimmung des Zuckers würde jedenfalls durch phosphorsaures Natrium, anstatt durch Glaubersalz, zu bewerkstelligen sein (vgl. oben). Bei der neuesten deutschen officiellen Vorschrift[8]) zur Vorbereitung der Weine für die polarimetrische Untersuchung wäre bei Süssweinen die Ausfällung des Bleies überflüssig, welche ja überdies mit Hülfe von Soda oder Sulfat bei Vorliegen von Süssweinen eine unvollständige bleiben würde. Bei Anwendung des Sulfates würde eine einzige Filtration genügen. Ferner ist es nicht zu verstehen, warum man nicht erst nach der Bleiessigfällung und der Abscheidung des Bleies durch Sulfat zum ursprünglichen Volumen wieder auffüllen sollte, oder nach der Bleiessigfällung, falls man das Blei mit Soda abscheiden wollte. Wie unbequem ist es auch, 60, 6 oder 3, 33 oder 31,5 und 3 oder 1,5 *cc* bei Ausführung des vorgeschriebenen

1) Le Stazioni sper. agr. ital. **16**, (1889) 649.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1894, S. 521, 554, 579, 583.
3) Daselbst 1894, S. 521.
4) Le Stazioni sper. agr. ital. **25**, (1893) 227.
5) Diese Zeitschrift **32**, 647; **34**, 263.
6) Zeitschrift f. angew. Chemie 1889, S. 505.
7) Forschungsberichte über Lebensmittel u. s. w. 1896, S. 27.
8) Zeitschrift f. angew. Chemie 1896, S. 498.

Verfahrens abmessen zu müssen (Weiss-, beziehungsweise Rothweine). Barth[1]) bereitete auch süsse Weine in folgender Weise für die Fehling'schen Titrirungen vor. 50 *cc* Wein werden genau neutralisirt, entgeistet, wieder aufgefüllt und mit 5 *cc* Bleiessig versetzt, um aus 20 *cc* des Filtrats das Blei durch schwefelsaures Natrium auszufällen, in angemessener Weise zu verdünnen und abermals zu filtriren. Hierbei ist das Wiederauffüllen vor dem Bleiessigzusatz unpraktisch, die Beseitigung des Bleies bei Süssweinen überflüssig. Letztere hätte ausserdem zweckmässiger vor dem Auffüllen vorgenommen werden sollen, um mit einer einzigen Filtration auch dann auszukommen, wenn man die Abscheidung des Bleies durchaus beibehalten will.

Um nochmals zu zeigen, wie die Unterlassung der Verjagung des Alkohols (Halenke und Möslinger) zu falschen, polarimetrischen Ergebnissen führen kann, will ich noch folgende Versuche aufführen. Drei Süssweine wurden sowohl direct als nach dem Neutralisiren und Eindampfen mit Bleizucker entfärbt. Die in allen Fällen beziehungsweise auf gleiche Concentration gebrachten Flüssigkeiten drehten (l = 2, t = 20).

	I.	II.	III.
direct	33,0	32,0	23,6
nach dem Verdampfen	35,9	35,2	26,2

Theilstriche Ventzke nach links. Der erste Wein enthielt 13,4, der zweite 15,3 und der dritte 13,8 Volumprocente Alkohol.

Nachschrift.

Vor Kurzem[2]) hatte ich in Betreff der neuesten deutschen amtlichen Vorschrift (1896. — Vergl. diese Zeitschrift **35**, *A. V. u. E. 14.*) zur Bestimmung des Zuckers im Weine (auf höchstens 1 % Zuckergehalt verdünnt) unter Anderem bemerkt, dass bei dem Verfahren bei Verwendung von Bleiessig zum Entfärben das Abmessen von 160, 16, 88 und 8 *cc* Flüssigkeit unbequem sei, was später auch Grünhut[3]) hervorgehoben hat. Weiter sagte ich, dass man, um die Weine schon vor dem Eindampfen auf einen Gehalt von höchstens 1 % Zucker zu bringen, zuvor den Extractgehalt bestimmt haben müsste. Ich bemerkte ausserdem noch, dass das Wiederauffüllen der eingedampften Flüssigkeiten

[1]) l. c. S. 31.
[2]) Chem. Rundschau 1896, S. 41, 62; vgl. auch Zeitschrift f. angew. Chemie 1897, S. 155.
[3]) Diese Zeitschrift **36**, 175 (1897).

vor dem Zusatze des Bleiessigs eine unnöthige Complication der Arbeit bedeute, und dass bei Anwendung von Glaubersalz zum Entbleien das Auffüllen erst nach dieser Operation vorzunehmen wäre, um Umrechnungen zu ersparen. Grünhut hat nun dieser Auffassung theilweise entsprochen, indem er vorschreibt, erst nach der Bleiessigfällung das ursprüngliche Weinvolumen wieder herzustellen, worauf man filtriren und 50 *cc* des Filtrates mit Soda oder Sulfat ausfällen soll, um dann auf 100 *cc* zu verdünnen. Hierzu bemerke ich wiederholt, dass es bei der weit zweckmässigeren Anwendung des Sulfates einfacher wäre, erst nach dessen Gebrauch aufzufüllen, wodurch die erste Filtration erspart würde. Ausserdem ist die Entfernung des Bleies durch Soda oder Sulfat für die in Deutschland vorgeschriebene gravimetrische Zuckerbestimmung eine ungenügende, es wäre vielmehr phosphorsaures Natrium anzuwenden.

Das Einfachste und Genaueste bleibt es, zur Vorbereitung der Moste, süssen und nicht süssen Weine für Polarisation und Zuckerbestimmung das von mir beschriebene Verfahren [1]) anzuwenden und den Zucker nach Fehling-Soxhlet zu bestimmen.

Der grösseren Klarheit halber will ich hier wiederholen, dass ich süsse und nicht süsse Weine unverdünnt neutralisire, verdampfe und mit Bleiessig vorsichtig ausfälle. Weine mit mehr als 1 % reducirendem Zucker werden nunmehr ohne weiteres aufgefüllt, filtrirt, polarisirt (nach mehreren Stunden) nach dem Verdünnen und titrirt, während zuckerärmere Weine mit Natriumsulfat entbleit, dann aufgefüllt, polarisirt und titrirt werden.

Es geschieht somit bei meiner Vorbereitungsmethode die Polarisation der Süssweine stets direct im Filtrate vom Bleiessigniederschlage, während die deutsche Reichsmethode von 1884 die zuvorige Ausfällung des Bleies mit Soda vorgeschrieben hatte, indem sie angab, 60 *cc* Weiss- oder Rothwein mit 3, beziehungsweise 6 *cc* Bleiessig und 30 *cc* (richtiger 31,5 und 33) des Filtrats mit 1,5, beziehungsweise 3 *cc* einer gesättigten Sodalösung auszufällen, abermals zu filtriren und zu polarisiren. Nach der officiellen italienischen Vorschrift [2]) (1889) soll man 100 *cc* Wein neutralisiren, den Alkohol verjagen, mit Bleiessig fällen und aus dem Filtrate den Bleiüberschuss durch Soda abscheiden. Ueber die anzuwendenden Mengen von Bleiessig und Soda fehlen die Angaben. Die neueste deutsche Methode (1896) bringt auf 60 *cc*

---

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1889, S. 477; 1891, S. 340; 1894, S. 236; 1897, S. 155; Chem. Rundschau 1896, S. 41, 62.

[2]) Le Staz. sperim. agrar. ital. **16**, 649 (1889).

Weiss- oder Rothwein ebenfalls 3, beziehungsweise 6 *cc* Bleiessig und später auf 31,5, beziehungsweise 33 *cc* Filtrat 1,5, beziehungsweise 3 *cc* gesättigte Sodalösung in Anwendung, oder aber gleich grosse Volumina einer bei 20° C. gesättigten Glaubersalzlösung.

Da nach meinen Erfahrungen [1]) Chlornatrium und Chlorkalium die Rotation des Invertzuckers erhöhen, so entschloss ich mich, zu untersuchen, in wie weit Soda und Glaubersalz eine ähnliche Wirkung ausüben [2]) und ob ihre Gegenwart eventuell die Richtigkeit der polarimetrischen Beobachtungen beeinträchtigen könnte. Um zu sehen, ob diese beiden Salze, sowie Dinatriumphosphat — letzteres Salz hatte ich nur für die vollständige Abscheidung des Bleies vor der gravimetrischen Bestimmung des Zuckers mit Fehling'scher Lösung empfohlen, während später Seyda und Woy [3]) das Phosphat auch zum Entbleien vor der Polarisation angewendet haben — überhaupt die Drehung des Invertzuckers beeinflussen, stellte ich zunächst folgende Versuche an. Von einer nach meinen früheren Angaben [1]) hergestellten farblosen, neutralen, völlig salzfreien, etwa 21 procentigen Invertzuckerlösung wurde je 1 Volumen mit je 1 Volumen Wasser, beziehungsweise bei 15° C. gesättigter Glaubersalz-, Soda- oder Dinatriumphosphatlösung gemischt und dann zu verschiedenen Zeiten bei genau 15° C. im 200 Millimeter-Rohre mit einem erst kürzlich erworbenen Halbschattenapparate von Schmidt & Haensch mit Ventzke'scher Zuckerscala polarisirt. Die dabei beobachteten Linksdrehungen finden sich in der Tabelle II vereinigt, in welcher das Vorzeichen (—) fortgelassen worden ist.

Tabelle II.

Linksdrehung nach n Stunden	+ Wasser	+ Na_2SO_4	+ Na_2CO_3	+ Na_2HPO_4
2	13,65	14,45	15,20	13,70
12	13,60	14,50	—	13,65
24	13,65	—	15,00	13,70
36	13,70	14,45	14,70	13,65
48	13,65	—	14,30	—
60	13,60	—	14,20	—
72	13,70	—	13,70	—

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1889, S. 538.
[2]) Vergl. v. Lippmann, Die Chemie der Zuckerarten (1895), S. 511.
[3]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1895, S. 286.

Wie man dort sieht, erhöhen grössere Mengen von Sulfat oder Carbonat etwas die Rotation des Invertzuckers, und zwar thut dies am meisten die Soda. Während aber die Drehung der das Sulfat enthaltenden Flüssigkeit nach 36 Stunden noch unverändert geblieben ist, hat dieselbe bei der sodahaltigen Lösung schon in 24 Stunden etwas abgenommen. Nach 72 Stunden war die Drehung der letzteren auf den Betrag derjenigen herabgesunken, welche das Gemisch mit Wasser gezeigt hat. Schon nach 24 Stunden war die Carbonat enthaltende Mischung eine Spur gelblich geworden, welche Färbung allmählich etwas zunahm. Es vermindert somit viel Soda nach und nach etwas das Rotationsvermögen des Invertzuckers, ebenso wie sie langsam etwas reducirenden Zucker zerstört[1]). Dinatriumphosphat hat keine Aenderung des Rotationsvermögens des Invertzuckers bewirkt, auch keine Verminderung in 36 Stunden.

Nachdem festgestellt worden war, dass grosse Mengen von Natriumsalzen der Schwefel- und Kohlensäure thatsächlich die Drehung von Invertzuckerlösungen erhöhen, wollte ich noch ermitteln, ob die Maximalmengen des Carbonates und Sulfates, welche bei den deutschen Reichsmethoden von 1884 und 1896 zur Anwendung gelangen, die Genauigkeit der polarimetrischen Beobachtungen beeinträchtigen können. Zu dem Ende versetzte ich die obige Invertzuckerlösung mit je $^1/_{10}$ Volumen Wasser, beziehungsweise mit $^1/_{10}$ Volumen der bei 15° C. gesättigten Auflösungen von Glaubersalz und Soda. (Ausserdem stellte ich auch den entsprechenden Versuch mit Dinatriumphosphat an.) Die Beobachtungen wurden mit dem obigen Instrumente bei 15° C. ausgeführt ($l = 2$). Die gefundenen Linksdrehungen in Theilstrichen Ventzke finden sich, auch hier unter Weglassung des Vorzeichens, in der Tabelle III registrirt.

Tabelle III.

Linksdrehung nach n Stunden	+ Wasser	+ Na_2SO_4	+ Na_2CO_3	+ Na_2HPO_4
Sofort	25,75	26,20	26,30	25,80
1	—	—	26,30	—
12	26,10	26,40	26,50	26,10
60	—	—	26,50	—
72	26,10	—	—	—

[1]) Vergl. darüber meine Angaben in Zeitschrift f. angew. Chemie 1894, S. 554.

Wie man aus den in Tabelle III wiedergegebenen Resultaten ersieht, würden die bei den deutschen Reichsmethoden von 1884 und 1896 anzuwendenden Mengen von Sulfat oder Soda nur einen relativ geringen Einfluss auf die Drehung des Invertzuckers ausüben, auch wenn man davon absehen wollte, dass ja ein Theil der zugesetzten Natriumsalze in das allgemein (siehe oben) als unwirksam erklärte Acetat übergeführt wird. Da aber, nach meinen obigen Auseinandersetzungen, bei nicht übertrieben starkem Bleiessigzusatze keine Befürchtung einer Beeinflussung der Polarisation des links drehenden Zuckers der Weine durch das im Filtrate verbleibende Bleisalz vorliegt, so ist kein Grund vorhanden, einen durch des letzteren Gegenwart vermeintlich verursachten Fehler durch Ausfällung des Bleies vermeiden zu wollen, wodurch vielmehr, bei nicht vorsichtiger Ausführung und Anwendung von Soda oder Sulfat, eine im entgegengesetzten Sinne wirkende, neue Fehlerquelle eingeführt werden könnte.

Ich habe endlich noch den Einfluss der obigen drei Natriumsalze auf das Rotationsvermögen der Dextrose studirt. Bei den diesbezüglichen Versuchen, deren Resultate die Tabelle IV wiedergibt, wurde je 1 Volumen einer Tags zuvor hergestellten, etwa 20 procentigen Dextroselösung[1]) mit je 1 Volumen Wasser, beziehungsweise mit 1 Volumen einer bei 15° C. gesättigten Glaubersalz-, Soda- oder Phosphatlösung versetzt, um dann nach verschiedenen Zeitabschnitten die Rotationen in Theilstrichen Ventzke mit obigem Polarisationsapparate zu ermitteln (l = 2).

Tabelle IV.

Rechtsdrehung nach n Stunden	+ Wasser	+ Na_2SO_4	+ Na_2CO_3	+ Na_2HPO_4
1	27,35	—	26,00	—
2	27,40	—	26,00	—
3	27,35	27,40	26,00	27,4
6	27,40	27,35	25,90	—
12	27,40	—	25,70	27,35
24	27,35	27,40	25,40	27,40
48	27,45	—	24,90	—
72	27,35	—	23,90	—
96	27,40	—	23,20 (farblos)	—

[1]) Die zu diesen Versuchen benutzte Dextrose war unbekannter Herkunft. Sie stellte ein trockenes, weisses, sandig anzufühlendes Pulver vor, welches keine Mineralstoffe enthielt und eine fast farblose, neutrale Lösung lieferte.

Nach den Resultaten der Tabelle IV ist Natriumphosphat auch ohne Einfluss auf die Drehungsstärke von Dextroselösungen [1]. Und da sich das Gleiche für das Sulfat ergeben hat, so hängt die Erhöhung des Rotationsvermögens des Invertzuckers durch letzteres Salz ausschliesslich von der in diesem Zuckergemische enthaltenen Lävulose ab. Wenigstens gilt dieser Schluss für die von mir beobachteten Versuchsbedingungen.

Was die Soda anbelangt, so hat dieselbe nicht nur eine directe, sondern auch eine mit der Zeit wachsende Abnahme der Drehung der Dextroselösung bewirkt. Da nun aber, wie gesagt, die von mir benutzte Dextrose unbekannter Herstellung gewesen war, und solche auch aus Saccharose bereitet wird, in Folge dessen sie Lävulose enthalten kann, von deren Gegenwart möglicherweise das beobachtete Verhalten der Lösung gegen Soda hätte abhängig gewesen sein können, so stellte ich ähnliche Versuche noch mit zwei anderen Präparaten an. Das eine war ordinärer Stärkezucker, dessen Lösung vor der Polarisation durch Thierkohle entfärbt werden musste. Das andere Präparat war von Merck unter der Bezeichnung: »Traubenzucker, chemisch rein, wasserfrei« bezogen worden. Das letztere bildete ein weisses, krystallinisches Pulver, dessen Lösung farblos war. Von beiden Producten wurden etwa 20procentige Lösungen angefertigt, welche man am folgenden Tage mit 1 Volumen Wasser, beziehungsweise mit 1 Volumen bei 15° C. gesättigter Sodalösung versetzte, um dann nach verschiedenen Zeiten die Drehung in Theilstrichen Ventzke zu beobachten (l = 2). Die Tabelle V enthält die Resultate dieser Untersuchungen.

Tabelle V.

Rechtsdrehung nach n Stunden	Roher Stärkezucker		Merck's chem. reiner Traubenzucker	
	+ Wasser	+ Soda	+ Wasser	+ Soda
$1^1/_2$	—	—	26,3	24.7
4	28,7	27,2	—	—
24	28,7	26,4	26,4	24,0

1) Vergl. v. Lippmann, Die Chemie der Zuckerarten (1895), S. 124.

Bei den in Tabelle V aufgeführten Versuchen mit rohem Stärkezucker konnte natürlich von der Gegenwart von Lävulose keine Rede sein. Es bot sich aber die Frage dar, ob die als Amylin bezeichneten, stark rechts drehenden und schwer vergährenden Gemische von Verunreinigungen des rohen Stärkezuckers nicht etwa durch Soda in ihrem Rotationsvermögen beeinflusst werden. Es blieb somit noch unentschieden, ob wirklich Soda die Drehungsstärke der Dextroselösungen beeinflusse. Dass aber der Soda diese Wirkung zukomme, geht aus dem Versuche mit Merck's chemisch reinem Traubenzucker hervor. Dieser war nämlich praktisch frei von fremden, optisch activen Stoffen. Die + 26,3 polarisirende Lösung desselben hat bei der Fehling-Soxhlet'schen Titrirung einen Gehalt von 8,65 *g* wasserfreier Dextrose in 100 *cc* angezeigt[1]). Da nun ein Theilstrich Ventzke 0,3268 *g* wasserfreier Dextrose in 100 *cc* entspricht (l = 2)[2]), so hätte die Rotation + 26,47 betragen sollen. Es lagen also höchstens Spuren anderer, optisch activer Stoffe vor, und es ist erwiesen, dass in wässeriger Lösung das Rotationsvermögen der Dextrose durch Soda herabgesetzt wird.

Ob der Grund für die Erhöhung des Rotationsvermögens des Invertzuckers durch Soda lediglich der Erniedrigung der Drehung der Dextrose zuzuschreiben sei, vermochte ich nicht zu entscheiden, da mir keine reine Lävulose vorliegt, deren Rotation ja möglicher Weise durch Soda erhöht werden könnte.

---

[1]) Das Präparat enthielt somit 86,5 Procent Dextroseanhydrid. Das reine Hydrat, $C_6H_{12}O_6 . H_2O$ würde 90,91 Procent Anhydrid enthalten.

[2]) Vergl. v. Lippmann, Die Chemie der Zuckerarten (1895), S. 123.

Quantitative Bestimmung des Phosphors in Phosphiden.

Von

Léon Franck.

Bei meinen Untersuchungen über die Verbindungen des Aluminiums mit Phosphor war eine der schwierigsten Arbeiten die quantitative Bestimmung des Phosphors in solchen Verbindungen.

Die Aluminiumphosphorverbindungen (Aluminiumphosphide) sind alle, wie ich sie erhalten, an der Luft unbeständig. In Wasser, Säuren und Laugen lösen sich dieselben unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff, z. B.:

$$AlP + 3 H_2O = 2 PH_3 + Al(OH)_3$$

Als bestes Lösungsmittel bewährte sich verdünnte Schwefelsäure.

Es war somit eine nicht leichte Aufgabe, die richtige Zusammensetzung der genannten Verbindungen zu ermitteln. Verschiedene Methoden wurden angewandt, den Phosphor zu bestimmen, jedoch zeigten sich stets grössere Analysendifferenzen.

Ich arbeitete mir nun eine recht einfache Methode aus, die sehr gute Resultate lieferte.

Dieselbe beruht auf der Oxydation des sich entwickelnden Phosphorwasserstoffs durch Brom und der Bestimmung der dabei gebildeten Phosphorsäure. Kaliumpermanganat und Wasserstoffsuperoxyd bewährten sich nicht als Oxydationsmittel.

Zur Ausführung der Analysen diente mir der in Figur 8 (Seite 174) abgebildete Apparat: A ist der Entwicklungskolben. Die Absorptionsgefässe B, C und D sind mit einer gesättigten Lösung von Brom in Salzsäure beschickt, und zwar der Reihe nach mit je 20, 20 und 15 *cc.*[1])

Um ein Zurücksteigen dieser Lösungen in den Entwicklungskolben zu verhindern, ist zwischen A und B ein Bunsen'sches Ventil v, das sich in einer Erweiterung der Einleitungsröhre m befindet, eingeschaltet.

Zur Verdrängung der Luft aus dem Apparat und später des Phosphorwasserstoffs aus dem Entwicklungskolben nach beendeter Reaction dient ein Kohlensäure-Apparat (Kipp'scher Apparat), dessen Gas-

[1]) Die Blum'schen Apparate haben den Vorzug, dass sie höchst schnell absorbiren und leicht zu handhaben und zu reinigen sind.

ableitungsrohr mit dem Tropftrichter bei a durch einen Gummischlauch in Verbindung gebracht wird.

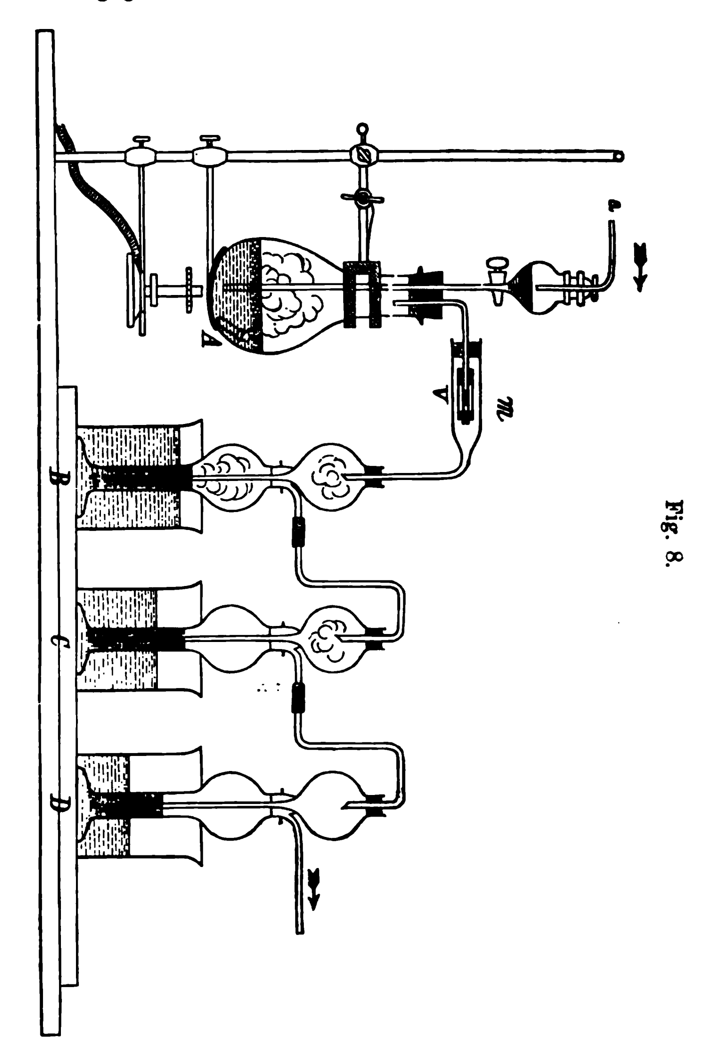


Fig. 8.

Als Lösungsmittel wird verdünnte Schwefelsäure [1]) benutzt (1 Theil Schwefelsäure und 2 Theile Wasser).

---

[1]) Ein Versuch mit verdünnter Salpetersäure gab Anlass zu einer heftigen Explosion, welche den ganzen Apparat zertrümmerte. Diese Reaction beruht auf der Einwirkung der salpetrigen Säure.

Um die Reinheit der Reagentien zu constatiren, muss zunächst in dem Apparat ein »blinder Versuch« ausgeführt werden, d. h. ein Versuch, bei dem die gleichen Mengen verdünnter Schwefelsäure und Brom in Salzsäure für sich unter den Bedingungen in Anwendung kommen, die späterhin bei den Bestimmungen selbst stets eingehalten werden.

Zur genauen Kenntniss der Methode sei hier eine Analyse eines Phosphoraluminiums vorgeführt.

Das frisch bereitete Phosphoraluminium wird unter Vermeidung aller feuchten Luft in ein gewogenes, mit Glasstopfen verschliessbares Wägegläschen gebracht, und durch eine zweite Wägung die Quantität des angewandten Productes ermittelt.

In Angriff genommen wurden 0.3690 *g* Phosphoraluminium und 50 *cc* reine verdünnte Schwefelsäure.

Nachdem man eine viertel Stunde lang Kohlensäure durch den Apparat geleitet und daraus alle Luft verdrängt hatte, wurde das Wägegläschen, welches mit Substanz gewogen war, im Halse des völlig trocknen, mit reiner Kohlensäure gefüllten Entwicklungskolbens A geöffnet und in denselben geschoben. Darauf wurde wieder einige Zeit lang Kohlensäure durch den ganzen Apparat geleitet. Dann wurden durch den Tropftrichter zunächst 50 *cc* reines destillirtes Wasser und ganz allmählich 50 *cc* verdünnte Schwefelsäure einlaufen gelassen. Dies geschah unter stetem Kohlensäuredrucke. Darauf wurde der Tropftrichter geschlossen, somit der Kohlensäuredruck aufgehoben, und das Ganze eine halbe Stunde sich selbst überlassen.

Nun wurde, nachdem die Gasentwicklung nachgelassen, der Inhalt des Kolbens A eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt, darauf eine halbe Stunde Kohlensäure durch den Apparat geleitet.

In der Flüssigkeit des Kolbens A war Phosphorsäure nicht mehr nachweisbar.

Der Inhalt der Absorptionsflaschen B, C und D wurde in eine Porzellanschale geleert, die Flaschen wurden sorgfältig in die Schale ausgespült, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, mit Salpetersäure und Wasser aufgenommen und die Phosphorsäure darin nach der Molybdän-Magnesia-Methode bestimmt.

Die Absorption des Phosphorwasserstoffs ist eine so vollkommene, dass bei über 100 auf diese Weise ausgeführten Analysen, nie Phosphorsäure in der Flasche D nachgewiesen werden konnte. B und C genügten schon zum vollständigen Oxydiren des Phosphorwasserstoffes.

Da in der abgedampften Lösung nur Phosphorsäure zugegen ist, lässt sich auch die Citratmethode mit Vortheil anwenden.

Aluminium wurde stets in der Flüssigkeit des Kolbens A nach den gebräuchlichen Methoden bestimmt.

Es ist dies eine eben so rasche als gute Methode zur Analyse von Aluminiumphosphiden und von Substanzen, welche solche Aluminiumphosphide enthalten.

Sie gab mir stets gute Resultate.

Esch a. d. Elz, im September 1897.

Ueber die Untersuchung des Masut's.

Von

N. Kromer.

Aus dem pharmaceutisch-chemischen Laboratorium des Veterinairinstitutes zu Kasan.

Unter der Bezeichnung »Masut« finden in Russland die Rückstände, welche bei der Raffinerie des Baku'schen Erdöles verbleiben, als Heizmaterial vielseitige Verwendung und machen einen Haupthandelsartikel der russischen Naphtaindustrie aus. Dass aber auch unter dieser Bezeichnung nicht nur Naphtarückstände, sondern auch ungenügend bearbeitetes rohes Erdöl auf den Markt kommt, welches wegen seines Gehaltes an niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen, häufig Grund zu verheerenden Feuersbrünsten gegeben hat, sollen folgende analytische Daten, welche bei der Untersuchung von Masutproben verschiedener Provenienz erhalten worden sind, darthun.

Veranlasst durch die vielen Feuerschäden auf der Wolga, durch welche nicht nur Schiffe, sondern auch Menschenleben vernichtet worden sind, wurde als ein Hauptgrund dieses Uebels die Qualität des auf diesen Schiffen als Feuerungsmaterial für Dampfkessel dienenden Masut's erkannt. Um dieser Frage näher zu treten wurden auf dankenswerthe Initiative des Verwesers des Kasan'schen Bezirkes der Wegecommunicationen, W. M. Lochtin, im Sommer dieses Jahres von Beamten seines Ressorts amtliche Entnahmen von Masutproben von den auf den Flüssen den Verkehr vermittelnden Schiffen, aus Naphtabarken und Naphtadepots, die sich mit dem Vertrieb dieses Heizmaterials befassen, veranstaltet und die entnommenen Proben zur Untersuchung übergeben. Im Ganzen

wurden 100 Proben entnommen, die den ungeheuren Bezirk von Astrachan bis Nischnij-Nowgorod und Perm einschliessen und ein wahrheitsgetreues Bild von der Güte des zur Verwendung gelangenden Masutes zu geben im Stande sind. Die Voraussetzung, dass diese Resultate für weitere Kreise vielleicht von Interesse sein könnten, haben mich zu deren Veröffentlichung bewogen.

Alle untersuchten Masutproben waren von schwarzer Färbung, besassen eine mehr oder weniger viscose Consistenz und hatten eine saure Reaction.

Vor der Destillation wurden sie von Wasser, das in einigen Mustern in beträchtlicher Quantität vorhanden war, durch Chlorcalcium befreit.

Die Destillation geschah in Engler'schen Normalsiedekölbchen und unter Benutzung der Erfahrungen, welche Beilstein[1]) und Engler[2]) hinsichtlich der Destillation des Erdöles mitgetheilt haben. Die erhaltenen Zahlen folgen nachstehend; es sei hier noch erwähnt, dass die indirecte Controle des erhaltenen Destillates durch jedesmalige Wägung des Rückstandes erbracht wurde.

Rubrik 1 bezeichnet die Nummer, wie sie in den Acten für jedes entnommene Muster amtlich protocollirt worden ist. Hieran schliesst sich der Name des Eigenthümers und des Ortes der Probeentnahme an. Bei dem ausgebreiteten Handel, wie ihn einige Firmen führen, kann es nicht Wunder nehmen, dass die Namennennung in der Tabelle einige Mal erfolgt, wobei aber das von derselben Firma an verschiedenen Orten feilgebotene Product, wie es zu erwarten ist, nicht immer übereinstimmt. Rubrik 3 enthält die procentische Angabe des Destillates, wie es in den Intervallen vom beobachteten Siedepunkt bis zu 300° C. (uncorr.) oder 310° C. (corr.) erhalten wurde.

Diese Temperatur wurde deshalb als Grenze genommen, weil Kohlenwasserstoffe von höherem Siedepunkt kaum für die Frage der Feuergefährlichkeit von Naphtarückständen in Betracht gezogen werden können.

Rubrik 6 endlich enthält den Entzündungspunkt (Burning point), wie er bei der Bestimmung mit dem Pensky-Martens'schen Apparat erhalten wird. Das zu vorliegendem Zwecke benutzte Thermometer war besonders hergestellt worden mit einer Theilung, die von + 30° C. bis zu + 250° C. reichte.

---

1) Chem. Ind. 7, 386.
2) Chem. Ind. 8, 44.

Laufende No.	Name des Eigenthümers und des Ortes der Probeentnahme.	Flüchtige Producte bei 310° C. corr. in %.	Beginnt bei ° C. zu sieden.	Specifisch. Gewicht des Destillates bei 15° C.	Entflammungspunkt, im Pensky-Martens-schen Apparat bestimmt. ° C.
1	Nobel-Perm	6,0	240	0,8358	142
2	Meschkow-Lewschin	26,01	155	0,8528	83
3	Semljanow	26,39	110	0,8528	105
4	Kamensky-Perm	22,59	160	0,8467	96
5	Sergejew-Wasilsursk	34,2	150	0,8575	89
6	Nobel-Druschina	44,4	140	0,8564	103
7	Tschetwergow	19,4	140	0,8627	68
8	Nobel-Kamyschin	17,0	210	0,8583	85
9	Tschernonebow-Krasnoje . .	13,2	155	0,8457	78
10	Tschetwergow-Butirskaja . .	23,25	150	0,8474	88
11	Nobel-Kopaewsky	20,2	150	0,8656	93
12	Nobel-Scheksna	15,2	173	0,8617	93
13	Sirotkin-Scheksna	15,6	150	0,8587	106
14	Sarubin-Kopaewsky	15,5	150	0,8607	81
15	Nobel	18,2	140	0,8454	96
16	Gesellschaft „Druschina" . .	19,3	150	0,8478	75
17	Akimow-Saratow	27,5	150	0,8436	65
18	Südl. Gütergesellschaft . . .	17,5	150	0,8403	78
19	Larin-Saratow	27,5	150	0,8543	141
20	Tschetwergow	28,4	150	0,8503	75
21	Sirotkin-N. Nowgorod . . .	28,9	150	0,8555	62
22	„Kawkas & Merkur" Wasilsursk	12,9	250	0,8634	115
23	Sergejew-Wasilsursk	24,5	150	0,8624	98
24	Terekanow-Baku	22,9	160	0,8395	59
25	Rukin-N. Nowgorod	26,1	145	0,8558	79
26	Schuleschow-Nischnij	23,8	140	0,8557	58
27	Lapschin-Balachinsk	15,8	160	0,8423	165
28	Polek-Nischnij	16,7	160	0,8524	102
29	Solin-Astrachan	21,9	160	0,8611	88
30	Kusnezow-Iwanowo	28,5	160	0,8648	132
31	Südgesellschaft	16,6	160	0,8473	98
32	Nobel	21,4	160	0,8483	76
33	Ter-Akonow-Baku	18,5	160	0,8567	80
34	Gesellschaft „Druschina" . .	17,5	160	0,8444	67
35	„Kawkas & Merkur"	19,0	150	0,8548	83
36	Sirotkin-N. Nowgorod . . .	25,1	160	0,8395	59

Laufende No.	Name des Eigenthümers und des Ortes der Probeentnahme.	Flüchtige Producte bei 310° C. corr. in %.	Beginnt bei ° C. zu sieden.	Specifisch. Gewicht des Destillates bei 15° C.	Entflammungspunkt, im Pensky-Martens-schen Apparat bestimmt. ° C.
37	Orechow	28,5	160	0,8443	48
38	Tschetwergow	26,5	140	0,8667	102
39	Nobel vom Dampfer „Boris" .	23,4	150	0,8424	105
40	Tschetwergow	24,7	140	0,8393	80
41	Tschorni-Kasan	19,2	180	0,8637	102
42	Tschetwergow-Kasan	25,5	160	0,8473	69
43	„Druschina"-Kasan	25,9	140	0,8541	69
44	Stachejew-Kasan	15,8	160	0,8433	98
45	Sirotkin-Kasan	28,2	140	0,8567	47
46	Südgesellschaft-Kasan . . .	18,4	140	0,8494	105
47	Nobel-Kasan	19,1	150	0,8408	101
48	Woronkow-Simbirsk	20,9	140	0,8645	101
49	Tatschow	32,9	160	0,8667	94
50	Südgesellschaft	20,6	150	0,8514	105
51	Katscheew	28,2	150	0,8697	120
52	Merkulew	25,4	160	0,8523	60
53	Polack	36,5	130	0,8590	47
54	Nobel	20,6	145	0,8657	67
55	Sacharow	23,5	150	0,8473	84
56	Kljutschkin	82,7	130	0,8069	69
57	„Kawkas & Merkur"	17,3	180	0,8586	88
58	Buniatow	26,7	190	0,8499	63
59	„Druschina"	24,2	150	0,8587	68
60	Stacheew-Pjany-Bor	18,5	220	0,8687	120
61	Kulikow	28,4	130	0,8444	48
62	Tschetwergow	22,3	130	0,8537	68
63	Lbowa	22,4	130	0,8514	140
64	Kolesnikow	21,75	160	0,8667	72
65	Dembot	24,4	160	0,8538	55
66	Schibaew & Ko.	21,2	200	0,8555	120
67	Naphtagesellschaft	18,4	180	0,8607	132
68	„Druschina"	24,4	180	0,8494	69
69	Lapschin	16,4	200	0,8617	93
70	Gebrüder Merkuljew	18,5	180	0,8622	94
71	Kirillow	18,2	180	0,8627	84
72	Tanew	29,25	180	0,8373	142

Laufende No.	Name des Eigenthümers und des Ortes der Probeentnahme.	Flüchtige Producte bei 310° C. corr. in %.	Beginnt bei ° C. zu sieden.	Specifisch. Gewicht des Destillates bei 15° C.	Entflammungspunkt, im Pensky-Martens-schen Apparat bestimmt. ° C.
73	Kaspische Schwarzmeergesellschaft	30,0	180	0,8488	105
74	„Kawkas & Merkur"	22,0	220	0,8633	145
75	Südgesellschaft	20,25	160	0,8687	102
76	Sirotkin	34,55	160	0,8565	58
77	Tschetwergow	17,9	188	0,8677	102
78	Handlungshaus Polack	26,6	130	0,8517	49
79	Nobel	29,7	160	0,8578	75
80	Tschernonebow	33,9	170	0,8551	57
81	Schibaew	20,4	210	0,8504	103
82	Baron Delwig	25,4	200	0,8687	82
83	Solin & Pestow	28,3	155	0,8504	47
84	„Druschina"	17,2	180	0,8618	70
85	Kultschitzky	21,3	180	0,8594	98
86	Sirotkin	26,5	170	0,8577	65
87	Atlaschkin	30,0	200	0,8564	101
88	Astrachanzew	33,8	170	0,8578	64
89	Polack	37,0	145	0,8463	49
90	Polack	26,5	175	0,8537	60
91	Handlungshaus Polack	30,2	180	0,8484	70
92	„Druschina"	16,8	200	0,8617	88
93	Prochorow	22,7	190	0,8574	72
94	Schibaew & Ko.	20,0	220	0,8707	150
95	Baiborodin	41,9	190	0,8555	75
96	Konstantinow	72,9	190	0,8607	67
97	Nobel-Sarapul	19,5	230	0,8534	95
98	Tscherny-Sarapul	22,1	200	0,8667	92
99	Kamensky-Pjany-Bor	28,8	200	0,8564	79
100	Nobel-Pjany-Bor	27,0	200	0,8667	88

Werden die Muster nach der Quantität des Destillates, welches bis 310° C. aus ihnen erhalten wurde, gruppirt, so ergibt es sich, dass 11 Muster 12,9—16,8 %, 26 Muster 17,0—20,9 %, 34 Muster 21,2—26,7 %, 17 Muster 27,0—30,2 %, 7 Muster 32,9 bis 37 %, je 1 Muster 6 %, 41,9 %, 44,4 %, 72,95 % und 82,75 % flüchtige Producte, die der Hauptmenge nach aus Kohlenwasserstoffen bestanden, enthielten.

Für die gesetzliche Zulässigkeit des Masut's als Heizmaterial ist der Entzündungspunkt von grösstem Interesse.

Den bestehenden obrigkeitlichen Verordnungen gemäss, wie sie für die Wolgaschifffahrt im Circulair des Departements der Wegecommunicationen vom 23. Mai 1897 No. 4615 mitgetheilt sind, werden zur Verwendung auf Schiffen nur solche Naphtarückstände und Rohnaphtasorten zugelassen, deren Entzündungspunkt nicht niedriger ist als $+ 56^0$ R. $= + 70^0$ C.

Wird nun diese Verordnung auf die untersuchten Muster angewandt, so sind 30 % von der Verwendung auszuschliessen. Dass übrigens Masut mit einem Entzündungspunkt von 47^0 C. für eine Feuersbrunst verantwortlich gemacht werden kann, ist kaum zu bezweifeln.

Ueber weissen Natronkalk.

(Briefliche Mittheilung)

Von

Cl. Lageman.

Wie bekannt wurde bisher der Natronkalk in grauer, unansehnlicher Waare hergestellt. Von der Ansicht ausgehend, dass reine Producte auch äusserlich ein gutes Aussehen haben sollten, habe ich versucht zunächst den Natronkalk in eine Form zu bringen, die ein besseres Aussehen als das bisher gelieferte Product hat. Es ist mir dies auch gelungen und liefere ich jetzt einen vollkommen weissen Natronkalk, dessen Verkaufspreis zudem kein wesentlich höherer ist als derjenige der bis jetzt gelieferten Waare.

Mein Product entspricht aber nicht nur in Bezug auf sein Aussehen, sondern auch in Bezug auf seine Reinheit allen Anforderungen, die man berechtigterweise an ein solches Präparat stellen kann. [1])

[1]) Mein weisser Natronkalk ist in feiner und grober Körnung (die Körnung in jeder gewünschten Grösse), wie auch in Pulverform, zu beziehen von Cl. Lageman, chemische Fabrik, Erfurt.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Schranz.

Dichtebestimmungen sehr verdünnter Lösungen hat F. Kohlrausch[1]) durch Bestimmung des Auftriebs eines an einem Platindraht aufgehängten Senkkörpers ausgeführt. Es ist dabei dem Verfasser gelungen, die Fehlergrenze bei derartigen Bestimmungen auf eine Einheit in der siebenten Decimale zu vermindern, so dass sich kleine Verunreinigungen destillirten Wassers schon bemerkbar machten. Bezüglich der Einzelheiten dieser interessanten Arbeit muss ich auf das Original verweisen.

Kritische Studien über die Titration von carbonathaltigen Alkalilaugen und von Alkalicarbonaten, sowie über das Verhalten von Phenolphtaleïn und Methylorange als Indicatoren hat F. Küster[2]) gemacht. Der Verfasser hat verschiedene Methoden zur Bestimmung von Alkalicarbonaten neben kaustischem Alkali geprüft und gefunden, dass von den geprüften Methoden diejenige von Clemens Winkler, welche eine directe Titration neben dem gefällten Baryumcarbonat vorschreibt, die besten und zuverlässigsten Resultate gibt. Die Gesammtalkalinität kann durch Titration mit Methylorange als Indicator richtig bestimmt werden. Diese Methode lässt sich, entsprechend abgeändert, auch zur Untersuchung von Bicarbonaten verwenden. Bezüglich des Verhaltens der Indicatoren hat Küster gefunden, dass Kohlensäure Methylorange, entgegen früheren Angaben, stark verfärbt, und dass man zweckmässig durch Einleiten von Kohlensäure in mit Methylorange gefärbtes Wasser eine Normalfärbung herstellt, die zur Vergleichung bei Titrationen carbonathaltiger Laugen benutzt wird.

Küster hat dann weiter die Beobachtung gemacht, dass verdünnte Alkalibicarbonatlösungen Phenolphtaleïn röthen. Durch Natriumsalze starker Säuren und durch wenig freie Kohlensäure wird die Färbung

---

1) Annalen d. Physik u. Chemie [N. F.] **56**, 185.

2) Zeitschrift für anorgan. Chemie **8**, 127.

geschwächt, viel freie Kohlensäure entfärbt gänzlich. Der Indicator ist demnach für genaue titrimetrische Untersuchung carbonathaltiger Laugen unbrauchbar.

Die von dem Verfasser angestellten vergleichenden Versuche zwischen Methylorange und Phenolphtaleïn durch Titration einer carbonatfreien Natronlauge ergaben einen Mehrverbrauch von 0,03 *cc* Säure für Methylorange gegenüber Phenolphtaleïn.

Diese Thatsache erklärt Küster damit, dass Phenolphtaleïn ein Reagens auf Hydroxylione ist.

Wenn nun durch Einführung von Wasserstoffionen die Menge der ersteren auf einen gewissen Betrag gesunken ist, so verschwindet die Färbung, Methylorange aber ist ein Reagens auf Wasserstoffione und kann die Rothfärbung deshalb erst dann eintreten, wenn ein gewisser Betrag von Wasserstoffionen vorhanden ist, diese Wasserstoffione gehen an das Stickstoffatom eines gelben Anions $N(CH_3)_2 C_6H_4 . N_2 . C_6H_4 . SO_3'$ und bilden ein rothes Zwitterion $NH(CH_3)_2 C_6H_4 . N_2 . C_6H_4 . SO_3'$.

In Folge der Küster'schen Arbeit haben G. Lunge und Ed. Marmier[1]) das Methylorange in Bezug auf Empfindlichkeit mit der Muttersubstanz, dem Dimethylamidoazobenzol, verglichen und gefunden, dass, um die von Küster empfohlene Normalfärbung zu erhalten, etwa die doppelte Menge $^1/_{100}$ Normal-Säure für die Muttersubstanz erforderlich war als für Methylorange. Bezüglich der Einzelheiten der Arbeit verweise ich auf das Original.

Die bei der Prüfung der beiden Verbindungen zu Tage getretenen Unterschiede erklärt Küster an der Hand der Ionentheorie und sagt, dass Dimethylamidoazobenzol in neutraler wässriger Lösung nicht dissociirt sei und eine grössere Menge Wasserstoffione benöthige, um durch Atomwanderung in das rothe Zwitterion überzugehen, die Sulfosäure dagegen gehe schon auf Kosten der von der Sulfogruppe abgespaltenen Wasserstoffione in das rothe Zwitterion über und deshalb sei nur eine kleine Menge weiterer Wasserstoffione durch Einführung freier Säure nöthig, um das roth gefärbte Ion zu bilden.

Zur Titerstellung von Kaliumpermanganat und Schwefelsäure benutzen H. N. Morse und A. D. Chambers[2]) die Umsetzung von

---

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1897, S. 3.

2) American chemical Journal **18**, 236.

Wasserstoffsuperoxyd und Permanganat in schwefelsaurer Lösung, entsprechend der Gleichung

$$2\,KMnO_4 + 5\,H_2O_2 + 3\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O + 10\,O.$$

Die Verfasser verfuhren folgendermaassen: Zu der aus einer Bürette in ein Becherglas gegebenen Schwefelsäure wurde neutrales Wasserstoffsuperoxyd in kleiner Menge gesetzt und dann aus der Bürette Permanganat, so lange die Färbung noch verschwand, dann wieder abwechselnd Wasserstoffsuperoxyd und Permanganat, bis von letzterem ungefähr 50 *cc* verbraucht waren. Die überschüssige Schwefelsäure wurde mit Natronlauge unter Anwendung von Lackmus als Indicator zurücktitrirt.

Ist hierbei nur das Verhältniss der sich gegenseitig sättigenden Mengen von Schwefelsäure und Natronlauge, aber nicht ihre Concentration bekannt, so enthält die durch Zurücktitriren ermittelte, in obiger Reaction verbrauchte Anzahl von Cubikcentimetern Schwefelsäure eine dem Permanganatverbrauch entsprechende Gewichtsmenge Schwefelsäure, deren Menge demnach aus dem Titer der Chamäleonlösung berechnet werden kann.

Ist umgekehrt der Titer der Schwefelsäure bekannt, so ergibt sich aus dem Verbrauch derselben die Concentration der Permanganatlösung. Bei den Controlversuchen der Verfasser war die Permanganatlösung sowohl auf Kaliumtetraoxalat wie auf Oxalsäure gestellt, der Gehalt der Schwefelsäure war gewichtsanalytisch festgestellt. Die Resultate stimmen nach der alten und neuen Methode gut überein. Morse und Chambers finden letztere sehr bequem und leicht ausführbar.

Ueber die Aufbewahrung feinerer Gewichte aus Messing u. s. w. macht die Normalaichungs-Commission[1]) beachtenswerthe Angaben, auf die ich hiermit aufmerksam mache.

Ueber die Flüchtigkeit des Eisenchlorids hat H. P. Talbot[2]) eine Arbeit veröffentlicht, in der die von R. Fresenius[3]) erhaltenen Resultate bestätigt wurden, dass Eisenchlorid weder beim Kochen seiner Lösung noch beim Eindampfen zur Trockne und Erhitzen des Rückstandes auf dem Wasserbade irgendwie flüchtig ist. Ebenso verhält es sich, wenn die Temperatur auf 130° gesteigert wird. Selbst nach dem Ein-

---

1) Mittheilungen d. Kaiserl. Normalaichungs-Commission Nr. 21; durch Dingler's polyt. Journal **289**, 118.

2) American chemical Journal **19**, 52.

3) Vergl. diese Zeitschrift **6**, 92.

dampfen auf einer heissen Eisenplatte und darauf folgendem 3 Minuten langem und sogar halbstündigem Erhitzen über freier Flamme fand der Verfasser statt 0,1741 *g* in drei Versuchen 0,1735, 0,1738, 0,1736 *g*, also nur eine sehr geringe Abnahme.

Beim Durchleiten von Luft durch einen Kolben, der eine Lösung von Eisenchlorid enthielt und nach dem Verdampfen der Flüssigkeit in einem Oelbade auf 195° erhitzt wurde, beobachtete der Verfasser in dem von dem Luftstrom durchstrichenen vorgelegten Wasser eine ganz schwache Reaction mit Rhodankalium.

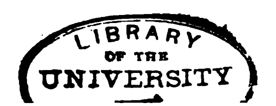
Da es häufig vorkommt, dass beim Eindampfen einer Eisenchloridlösung Ammonsalze zugegen sind, so hat Talbot auch nach dieser Richtung Versuche angestellt und gefunden, dass beim Eindampfen, beim Erhitzen auf 130° und selbst bis zum Auftreten von Ammonsalzdämpfen kein Eisenchlorid verflüchtigt wird. Verjagt man die Ammonsalze, so verflüchtigt sich, je nachdem dies bei niedriger oder höherer Temperatur geschieht, mehr oder weniger Eisenchlorid, bei gelinder Wärme sind diese Verluste nur unbedeutend.

Auch beim Eindampfen Königswasser enthaltender Eisenchloridlösungen verflüchtigen sich ganz geringe Eisenchloridmengen.

Einen Mischapparat zur Beschleunigung chemischer Reactionen empfiehlt V. Markovnikoff[1]). Der Apparat besteht aus einem kupfernen Cylinder mit zwei Messingböden. Letztere werden mit Hülfe von Gummiringen auf die umgebogenen Ränder gedichtet und mittelst parallel der Cylinderaxe angebrachten Zugstangen und Mutterschrauben fest angezogen, so dass ein hermetischer Schluss erzielt wird. Die Trommel, welche mit einer gut verschliessbaren Einfüllöffnung versehen ist, wird auf einem geeigneten Gestell um ihre horizontal gelegte Axe drehbar montirt, die Rotation vermittelt ein mit dem Cylinder verbundenes Schwungrad, welches durch eine Turbine oder dergleichen in Bewegung gesetzt wird. Die inneren Theile des Mischgefässes sind verzinnt, zur besseren Mischung befinden sich in demselben fünf durchlochte, radial in den Cylinder ragende Blei- oder Zinnrippen. Sollen die Reactionen bei höherer Temperatur ausgeführt werden, so kann der Apparat leicht durch einen untergestellten Bunsenbrenner erwärmt werden, umgekehrt kann man ihn aber auch leicht durch einen darauf geleiteten Wasserstrahl abkühlen.

---

1) Liebig's Annalen der Chemie **289**, 254.



Eine sich automatisch einstellende Pipette empfiehlt E. Greiner[1]). Dieselbe besteht aus einer gewöhnlichen Vollpipette, deren oberer capillarer Theil ein wenig umgebogen ist und in den Bauch eines mit einer Gummibirne versehenen Ueberlaufgefässes hineinragt. Bringt man die Vorrichtung in eine Flüssigkeit und drückt nun auf die Birne, so entweicht die Luft aus dieser. Beim Nachlassen des Druckes füllt sich die eigentliche Pipette vollkommen, wobei ein etwaiger Ueberschuss in das obere Gefäss läuft. Beim erneuten Zusammendrücken der Birne wird die Pipette entleert.

Einen Brenner für Oelgas beschreibt J. Spüller.[2]) Der Verfasser macht auf die ungenügende Luftzuführung der gewöhnlichen Brenner für Oelgas aufmerksam und hat deshalb eine Vorrichtung construirt, bei der das Brennerrohr so verstellbar ist, dass es der Gasausströmungsöffnung genähert oder von ihr mehr entfernt werden kann. Die Verschiebung des Rohres geschieht dadurch, dass um letzteres ein Ring gelegt ist, der durch einen horizontalen Arm mit einer Hülse verbunden ist. Letztere schiebt sich an einem senkrechten, mit dem Brennerfuss verbundenen Metallstab auf und ab und kann durch eine Schraube befestigt werden.

Ueber die Einwirkung von Magnesiamixtur auf Glas berichtet L. L. de Koninck.[3]) Der Verfasser hat den bei längerem Aufbewahren von Magnesiamixtur in Glasflaschen sich bildenden Niederschlag einer quantitativen Untersuchung unterworfen. Die lufttrockene Substanz gab bei 100° 13,5—18 % Wasser ab, ohne dabei ihr ursprüngliches perlmutterglänzendes Aussehen zu verändern. In diesem Zustande ist das Pulver ausserordentlich hygroskopisch und nimmt innerhalb 24 Stunden fast die ganze bei 100° verlorene Wassermenge wieder auf. Beim Glühen wird die Substanz grau und besitzt dann nicht mehr die Hygroskopicität von früher. Die Analyse ergab neben Wasser, Kieselsäure, Magnesiumoxyd und wenig Thonerde, sowie Spuren von Eisen. Zieht man für die Thonerde eine äquivalente Menge Magnesia in Rechnung, so ergibt sich für die lufttrockene Substanz eine ziemlich complicirte Formel: 18 MgO, 11 SiO_2, 35 H_2O.

---

1) American chemical Journal **16**, 643.
2) Chemiker-Zeitung **19**, 602.
3) Chemiker-Zeitung **19**, 450.

Diese Zusammensetzung entspricht nahezu der Formel 3 MgO, 2 SiO_2, 6 H_2O, welche sich nur durch den Wassergehalt von derjenigen des Serpentins unterscheidet.

Bei mikroskopischer Untersuchung, auch im polarisirten Lichte, liessen sich keine Anzeichen dafür gewinnen, dass die Substanz krystallisirt sei.

de Koninck hat verschiedene Gläser, in denen Magnesiamixtur aufbewahrt war, hinsichtlich des sich bildenden Niederschlags geprüft. Die Niederschläge hatten stets die gleiche Zusammensetzung, dagegen bildeten sich dieselben in den verschiedenen Gläsern nicht immer in gleicher Menge und nicht gleich schnell.

Die Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf ammoniakalische Kupfersalzlösungen hat D. Vitali[1]) geprüft und gefunden, dass eine gewisse Menge einer Kupferlösung eine unbegrenzte Menge Sauerstoff entwickeln kann, wenn man eine 3—4 procentige Wasserstoffsuperoxydlösung zufügt. Folgende Gleichungen stellt Vitali zur Erläuterung des wahrscheinlichen Verlaufs der Reaction auf:

$$2\,[SO_4(NH_4)_2 + (NH_3)_2CuO] + H_2O_2 = [SO_4(NH_4)_2 + (NH_3Cu)_2O] + SO_4(NH_4)_2 + 2\,NH_3 + H_2O + O_2$$

$$[SO_4(NH_4)_2 + (NH_3Cu)_2O] + SO_4(NH_4)_2 + 2\,NH_3 + O = 2\,[SO_4(NH_4)_2 + (NH_3)_2CuO].$$

Der Verfasser empfiehlt diese Reaction zur Darstellung kleinerer Mengen Sauerstoff; das Gas muss mittelst Schwefelsäure gewaschen werden.

Ich hatte Gelegenheit, vor dem Bekanntwerden der Reaction durch Vitali, das interessante Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds zu ammoniakalischer Kupferlösung kennen zu lernen, halte aber den Vorschlag zur Sauerstoffdarstellung nicht für vortheilhaft, da man hierzu billigere Verfahren besitzt, wie zum Beispiel die Reduction von Chromsäure und Uebermangansäure durch Wasserstoffsuperoxydlösung, wobei also gleichzeitig Sauerstoff aus dem zweiten Körper gewonnen wird.

W. S.

Zur Herstellung löslicher Stärke erhitzt man nach O. Förster[2]) 200—300 *cc* Wasser und 5 *cc* Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,124 zum Sieden und lässt nach Wegnahme der Flamme 20—30 *g* mit Wasser gleichmässig angerührte Stärke in dünnem Strahl und unter fortwährendem Rühren einfliessen. Das Umrühren setzt man fort bis das Ganze in

[1]) Boll. chim. farm. **34**, 65; durch Chemiker-Zeitung **19**, R. 97.

[2]) Chemiker-Zeitung **21**, 41.

Bezug auf Lösung gleichmässig geworden ist, worauf dann erhitzt wird, bis die Flüssigkeit klar wie Wasser und dünnflüssig geworden ist. Durch Filtriren entfernt man etwa Unlösliches, fällt im Filtrat die Stärke mit Alkohol und wäscht aus, bis Chlor nicht mehr nachzuweisen ist. Um die gefällte Stärke schnell zu trocknen, entfernt man den anhaftenden Alkohol durch Aether, lässt dann einige Zeit an der Luft liegen und trocknet dann entweder bei niederer Temperatur oder besser über Schwefelsäure.

Will man, statt das eben beschriebene Präparat aufzulösen, direct Stärkelösung bereiten, so kocht man 20 *g* Stärke wie oben mit Salzsäure, misst die letztere aber genau und neutralisirt nach dem Erkalten mit einer entsprechenden Menge Natronlauge. Die filtrirte Lösung wird mit Glycerin auf 1000 *cc* gebracht. Das Verhalten der löslichen Stärke gegen Jod ist genau wie das des nach gewöhnlicher Methode bereiteten Stärkekleisters.

IV. Specielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie und Landwirthschaft bezügliche.

Von

L. Grünhut.

Zur Analyse und Beurtheilung des Weines. E. László schlug bereits früher [1]) eine Vereinfachung der Phosphorsäurebestimmung im Wein vor. Das betreffende Verfahren gab im hiesigen Laboratorium keine befriedigenden Resultate. Wie der Verfasser [2]) in einer grösseren Arbeit über Tokayer Weine mittheilt, hat er die Methode modificirt und verfährt jetzt in folgender Weise: 50 *cc* Süsswein werden im Becherglase bis zur Verjagung des Alkohols abgedampft; dann kocht man die Flüssigkeit mit 20 *cc* Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,2 auf, versetzt mit 50 *cc* Molybdänlösung und erwärmt $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade. Nach dem Abkühlen filtrirt man ab und verfährt in üblicher Weise weiter.

F. Glaser und K. Mühle [3]) schlagen das folgende Verfahren vor. 100 *cc* Wein werden in einem Kjeldahlkolben von 250 *cc* Inhalt

---

1) Vergl. diese Zeitschrift **35**, 229.
2) Zeitschrift f. angewandte Chemie 1897, S. 177.
3) Chemiker-Zeitung **20**, 723.

vorsichtig zum Syrup eingedampft. Nach dem Erkalten fügt man 25 *cc* concentrirte Salpetersäure hinzu und erwärmt mit kleiner Flamme, bis die Reaction eingeleitet ist. Die weitere Zersetzung geht dann ohne äussere Wärmezufuhr mit grosser Lebhaftigkeit vor sich. Hat die Gasentwickelung nachgelassen, so fügt man weitere 75 *cc* concentrirte Salpetersäure hinzu und erwärmt nunmehr mit kleiner Flamme. Die Flüssigkeit verdampft rasch und kann bis auf wenige Cubikcentimeter eingedampft werden. Ist man so weit, so lässt man erkalten, fügt 10 *cc* concentrirte Schwefelsäure und einen Tropfen Quecksilber hinzu und erwärmt dann wieder, anfangs mit kleiner, dann mit grösserer Flamme. Wie beim Kjeldahl-Aufschluss tritt erst Dunkelfärbung und dann Aufhellung ein. Ist die Flüssigkeit hell geworden, so lässt man erkalten, bringt mit Wasser auf 250 *cc*, filtrirt und verwendet 100 *cc* dieser Lösung (= 40 *cc* Wein) zur Phosphorsäurebestimmung nach der Molybdänmethode. [1])

Auch W. Thörner und R. Uster [2]) arbeiteten an der Vereinfachung der Phosphorsäurebestimmung. Sie erwärmen 25 *cc* Süsswein, beziehungsweise 50 bis 100 *cc* trockenen Wein nach vorhergehendem Eindampfen auf 25 *cc* mit 10 *cc* concentrirter Salpetersäure (vom specifischen Gewichte 1,35) in einem bedeckten Becherglase auf dem Wasserbade, bis die Flüssigkeit eine hellgelbe Farbe angenommen hat. Das ist meist nach 20 bis 30 Minuten der Fall. Dann lässt man erkalten, macht mit Ammoniak deutlich alkalisch, fügt 25 *cc* der üblichen Ammoncitratlösung [3]) hinzu und versetzt unter Umrühren oder Umschwenken mit 15 bis 20 *cc* Magnesiamischung. Nach 12 Stunden kann man abfiltriren. Die Verfasser stellen selbst fest, dass man nach diesem neuen Verfahren »fast durchweg um einige tausendstel Procent niedrigere Werthe« findet, als bei der Analysirung der Weinasche. Ihre eigenen Beleganalysen lassen ferner erkennen, dass nach ihrer Methode oft um 0,005 *g* P_2O_5 in 100 *cc* weniger gefunden wird, als nach dem anerkannten Normalverfahren [4]), nämlich durch Schmelzen des Weinextractes mit Salpeter und Soda. Die Verfasser meinen: »Für die Beurtheilung eines Weines sind diese geringen Differenzen . . . ganz ohne Belang« Diesem Standpunkt muss namentlich in Beziehung

1) Das Verfahren gab mir ein befriedigendes Resultat. L. G.

2) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **4**, 55.

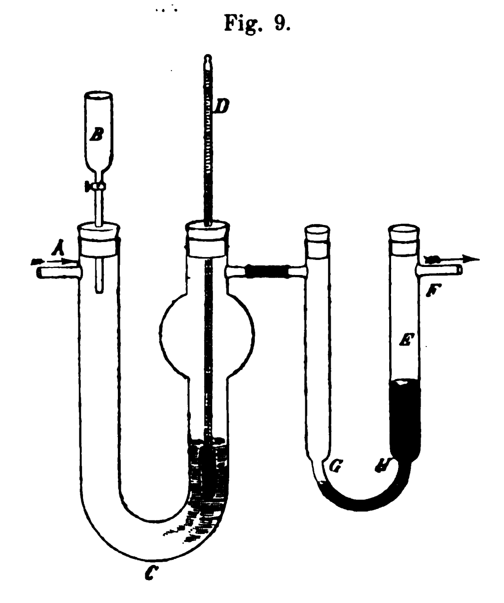
3) Vergl. diese Zeitschrift **35**, 229, Anm. 2.

4) Vergl. W. Fresenius, diese Zeitschrift **28**, 67.

auf Süssweine unbedingt widersprochen werden und es ist deshalb die Methode der Verfasser keinesfalls zu empfehlen.

Das Verfahren von Nivière und Hubert[1]) zum qualitativen Nachweis von Fluorverbindungen gestaltete Qu. Sestini[2]) zu einer quantitativen Methode um, indem er es mit demjenigen von Carnot[3]) combinirte. Er bediente sich hierzu des in Figur 9 in $^2/_9$ der natürlichen Grösse abgebildeten Apparates. Man bringt den nach der Vorschrift von Nivière und Hubert hergestellten und mit

Fig. 9.



gefällter Kieselsäure vermischten Chlorcalciumniederschlag in die Krümmung C des grösseren U-Rohres. Dann füllt man die Krümmung GH des zweiten U-Rohres mit reinstem, unmittelbar vorher durch Gemsleder filtrirtem Quecksilber und bringt über dieses in den Ast E eine concentrirte Fluorkaliumlösung. Darauf leitet man in der Richtung von A nach F einen langsamen Strom vollkommen trockener und kohlensäurefreier Luft durch den Apparat hindurch und lässt durch den Trichter

1) Vergl. diese Zeitschrift 35, 372.

2) L'Orosi, giornale di chimica, farmacia etc. 1896; vom Verfasser eingesandt.

3) Vergl. diese Zeitschrift 32, 551 und 35, 580.

B 20 bis 30 *cc* reine concentrirte Schwefelsäure nach C fliessen. Man erwärmt nunmehr C unter fortwährendem Hindurchleiten von Luft und unter zeitweiligem Umschwenken so, dass das Thermometer D allmählich die Temperatur von 160° erreicht. Nach Verlauf einer halben Stunde vermehrt man 5 Minuten lang die Geschwindigkeit des Luftstromes und nimmt dann das kleinere U-Rohr ab, dessen Inhalt sich durch ausgeschiedenes Kieselfluorkalium getrübt hat. Man sammelt die Flüssigkeit, die sich leicht von dem Quecksilber trennen lässt, in einem Becherglas, spült mit 50 *cc* Wasser nach und fügt ein gleiches Volumen 96 procentigen Alkohol hinzu. Man lässt einige Stunden an einem kühlen Ort stehen, filtrirt dann über ein bei 110° getrocknetes und gewogenes Filter und wäscht mit 60 procentigem Alkohol aus, bis sich die Waschflüssigkeit nicht mehr mit Chlorbaryum trübt. Dann wird das Kieselfluorkalium getrocknet und gewogen. Diese Methode gab dem Verfasser bei Anwendung von 500 *cc* Wein, denen 0,2 *g* Fluorammonium zugesetzt war, ebenso genaue Resultate wie diejenige von R. Fresenius.[1])

C. Amthor[2]) hat in einigen süssen Ungarweinen wirklich Fluorverbindungen nachgewiesen, und zwar indem er die Asche derselben der Aetzprobe unterwarf. Die Fluorverbindungen wirken stark gährungshemmend und dienen in diesem Falle dazu, Süssweine herzustellen, die trotz niedrigen Alkoholgehaltes nicht gähren und blank bleiben. Derartige Weine sind natürlich von den concentrirten Süssweinen wesentlich verschieden.

T. Leone[3]) gab ein Verfahren zum Nachweis von Salpetersäure an, das viel schärfer sein soll als die Egger'sche Probe[4]). Der Wein wird entgeistet und in einem Kolben noch heiss mit 2 *g* Zinkstaub versetzt, worauf man sehr langsam (in einer halben Stunde) 10 *cc* Flüssigkeit abdestillirt. Die Salpetersäure des Weines findet sich als salpetrige Säure im Destillat und kann als solche darin mit Hülfe des Griess'schen Reagens[5]) nachgewiesen werden.[6])

---

[1]) Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse. 6. Aufl. **1**, 431.

[2]) Pharmaceutische Centralhalle **37**, 111.

[3]) Selmi **6**, 140; durch Chemiker-Zeitung **21**, R. 75.

[4]) Vergl. diese Zeitschrift **24**, 620.

[5]) Vergl. diese Zeitschrift **18**, 597 und **33**, 222.

[6]) Ein Bedürfniss nach einer Methode, die in ihrer Schärfe über die Diphenylamin-Reaction hinausgeht, liegt nicht vor. Das ergiebt sich namentlich aus den Untersuchungen von E. Borgmann (diese Zeitschrift **27**, 184). L. G.

Die bekannte Erscheinung, dass manche Naturweine, namentlich 1892er und 1893er, eine auffallende Aschenarmuth zeigen, ja sogar weniger als 0,14 *g* Mineralstoffe in 100 *cc* enthalten [1]), suchte M. **Barth** [2]) zu erklären. Seinen Grund hat dieser Aschenmangel hiernach in abnormen Hitze- und Trockenheitsverhältnissen, welche sich während der Wachsthums- und Reifeperiode der Trauben geltend machten. Der Mangel an Bodenfeuchtigkeit beschränkte die Aufnahme von Mineralbestandtheilen durch die Wurzel; die Hitze dagegen beschleunigte den Reifeprocess und begünstigte im Saft das Zurücktreten der Aepfelsäure gegen die Weinsäure, so dass diese in freier und halbgebundener Form einen verhältnissmässig erheblichen Theil der Gesammtsäure des Mostes ausmacht. In Folge dessen wird einerseits freie Weinsäure auch einen relativ erheblichen Antheil der Gesammtsäuren in solchem Wein ausmachen, während andererseits die reichlichen Weinsteinmengen stärkere Abscheidungen während und nach der Gährung bedingen und so zu noch weiterer Aschenverminderung führen.

Th. Hoffmann [3]) beschrieb eine Anzahl 1893er elsässer Naturweine, die nicht nur aschenarm sind, sondern anderentheils auch Extractreste aufweisen, die unter der Norm der Bundesrathsverordnung zurückbleiben.

Bei seinen Studien über die Rohrzuckerbestimmung im Wein fand P. Kulisch [4]), dass die von Barth [5]) und von der amtlichen Anweisung [6]) befürwortete Inversionsvorschrift nur bei stark verdünnten Weinen richtige Resultate liefert. Bei unverdünnten Weinen erhält man dagegen erheblich zu niedrige Werthe, weil die geringe Salzsäuremenge von den Mineralstoffen gebunden wird, und die dafür in Freiheit gesetzten organischen Säuren keine hinreichende Inversionskraft besitzen. [7]) Soll für alle Weine dieselbe Salzsäuremenge vorgeschrieben und die Reichsvorschrift in allen übrigen Punkten beibehalten werden, so darf man nach Kulisch nicht wesentlich unter 1 *cc* 25 procentige

---

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **35**, 225.

[2]) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **1**, 167 u. 210.

[3]) Ebendaselbst **1**, 168.

[4]) Zeitschrift f. angewandte Chemie 1897, S. 45 u. 205.

[5]) Vergl. diese Zeitschrift **35**, 383 und **36**, 80.

[6]) Diese Zeitschrift **35**, A. V. u. E. *15*.

[7]) Die gleiche Thatsache war auch im hiesigen Laboratorium beobachtet worden. L. G.

Salzsäure auf 50 *cc* Flüssigkeit herabgehen. Die hierbei eventuell durch Zersetzung von Zucker entstehenden Fehler sind ganz geringfügig gegenüber denen, welche durch Verwendung zu geringer Salzsäuremengen entstehen. Der Verfasser steht auf dem Standpunkt, dass trotzdem die Reichsvorschrift möglichst in allen den Fällen beibehalten werden soll, in denen sie nach dem Ergebniss seiner Untersuchungen noch ausreicht. Er befürwortet daher, nur bei denjenigen Weinen die angegebene grössere Salzsäuremenge anzuwenden, die nicht mindestens auf das Fünffache verdünnt sind.

Der Verfasser fand auch, dass absolut rohrzuckerfreie, trockene Weine nach der vollständigen Inversion bei der Zuckerbestimmung mit Fehling'scher Lösung meist 0,02 bis 0,03 *g* in 100 *cc* mehr ergeben als zuvor. Dieselbe Erscheinung beobachtete früher schon L. Medicus[1]); auch ich habe sie wiederholt wahrgenommen.

Kulisch theilt in derselben Arbeit auch eine Inversionsvorschrift mit Oxalsäure mit. Danach braucht man bei halbstündigem Erhitzen im siedenden Wasserbade für 50 *cc* unverdünnten Wein 2 *g* Oxalsäure.[2])

J. Pinette[3]) will bei der Zuckerbestimmung in Süssweinen das abfiltrirte Kupferoxydul in 5 *cc* concentrirter Salpetersäure lösen, 10 *cc* concentrirte Ammoniakflüssigkeit hinzufügen und die erhaltene Lösung nach Parkes[4]) mit 6 procentiger Cyankaliumlösung titriren.

C. Boettinger[5]) stellte Versuche über die Glycerinbestimmung im Wein an. Er verglich das ursprüngliche Weinextract, ferner den

---

1) Berichte über die Versammlungen der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie **7**, 138 und **8**. 62.

2) Vergl. noch dieses Heft, S. 201; ferner A. Bornträger, diese Zeitschrift **36**, 767. — Die vorläufigen Ergebnisse der Versuche von W. Fresenius und L. Grünhut über die Rohrzuckerbestimmung im Wein sind kurz mitgetheilt auf S. 66 der soeben bei C. W. Kreidel erschienenen, von W. Fresenius gänzlich neu bearbeiten zweiten Auflage von E. Borgmann's Anleitung zur chemischen Analyse des Weines. [Gelegentlich dieser Erwähnung der von mir bearbeiteten neuen Auflage gestatte ich mir auf einen Druckfehler aufmerksam zu machen, weil er als sinnentstellend mit Recht gerügt worden ist (Pharm. Centralhalle **38**, 877). Auf S. 164, Z. 6 v. u. muss es heissen: „extremste Werthe (nach Abzug des Zuckers minus 0,1) 1,24“ W. F.]

3) Chemiker-Zeitung **21**, 395.

4) Vergleiche R. Fresenius, Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse. 6. Aufl. **1**, 336.

5) Chemiker-Zeitung **21**, 658.

Trockenrückstand des nach Neubauer und Borgmann[1]) hergestellten alkoholischen Auszuges aus dem mit Kalk eingedampften Wein, sowie schliesslich das hieraus mit Alkohol und Aether abgeschiedene Glycerin in ihrem Verhalten bei der Acetylirung mit Kaliumbisulfat und Essigsäureanhydrid. Seine Versuche lassen den Schluss zu, dass das in üblicher Weise bei der Analyse abgeschiedene Glycerin eine unreine Substanz ist und dass in dem Alkoholauszug mehr Glycerin vorhanden ist, als später mit Alkohol und Aether daraus abgeschieden wird. [2])

Es ist zuweilen behauptet worden, dass bei der Glycerinbestimmung in Süssweinen nach der officiellen Methode[3]) sowohl Zucker, als auch das Einwirkungsproduct von Kalk auf Zucker, das Péligot'sche Saccharin, in das abgeschiedene Glycerin in namhafter Menge eingehen können. Nach A. Bornträger[4]) ist das erstere völlig ausgeschlossen, wenn man hinreichende Mengen Aetzkalk und wirklich 96 procentigen Alkohol verwendet. Der zweite Fall erscheint ihm eher möglich, doch kann auch hier die Gefahr keine grosse sein, da er in 28 Weinen, die 5 bis 20 *g* Zucker in 100 *cc* enthielten, für je 100 *cc* Wein nur 0,02 bis höchstens 0,05 *g* Glycerin zur Wägung brachte. Falls diese »Weine« völlig glycerinfrei waren, so könnten die angegebenen Zahlen das Maximum der Fehlerquelle darstellen.

W. D. Bigelow[5]) unterwarf naturreine californische Rothweine einigen der Reactionen, die man zur Prüfung des Weines auf fremde Farbstoffe angegeben findet. Ich hebe nur hervor, dass auf Grund dieser Versuche das Verfahren von Ruizand[6]) als unsicher bezeichnet werden muss.

Nach D. Monnier[7]) bildet Schwefelzink mit dem Farbstoffe des Weines, der Heidelbeeren, Malven, sowie mit Orseille, Lackmus und

1) Diese Zeitschrift **17**, 442.

2) Diese Ergebnisse haben nichts überraschendes. Des Umstandes, dass die Glycerinbestimmung nach der üblichen Methode nur Vergleichswerthe und keine absolut richtigen Zahlen liefert, ist man sich doch seit langem bewusst. Die Methode kann aber erst dann verlassen werden, wenn nach einem besseren Verfahren ein Vergleichsmaterial von ähnlicher Reichhaltigkeit vorliegt, wie es jetzt für sie vorhanden ist. Bis dahin wird sie unzweifelhaft weiter die besten Dienste leisten. L. G.

3) Diese Zeitschrift **35**, A. V. u. E. *13*.

4) Chemiker-Zeitung **21**, 693.

5) Journal of the American chemical society **17**, 213.

6) Vergleiche diese Zeitschrift **35**, 397.

7) Rev. chim. anal. appliq. **5**, 62; durch Chemiker-Zeitung **21**, R. 94.

Cochenille einen sehr beständigen Farblack, während Theerfarbstoffe der Mischung leicht mit Wasser oder Alkohol entzogen werden können. Man verwendet Schwefelzink, das man aus ammoniakalischer Zinkchloridlösung mit Schwefelwasserstoff gefällt, filtrirt, ausgewaschen und bei Temperaturen unter 35° getrocknet hat. 5 *g* dieses Präparates werden mit dem Wein zu einem dicken Brei verrieben. Dieser wird mit kaltem Wasser und danach mit warmem 90 procentigem Alkohol ausgewaschen. Sind die Filtrate gefärbt, so liegen Theerfarbstoffe (oder Indigcarmin) vor. In diesem Fall dampft man die betreffende Lösung ein und kann den Rückstand zu Identitätsreactionen benutzen.

E. Mach und K. Portele[1]) untersuchten kranke Weine auf ihren Gehalt an Buttersäure und an Milchsäure. Sie verfahren hierbei folgendermaassen: Von 500 *cc* Wein werden $^3/_4$ abdestillirt, der Rückstand wird mit destillirtem Wasser wieder auf das ursprüngliche Volumen gebracht, worauf man neuerdings $^3/_4$ abdestillirt. Dieses wiederholt man viermal. Das erhaltene Destillat wird mit Barytwasser genau austitrirt. Die Flüssigkeit, welche nunmehr essigsauren und buttersauren Baryt enthält, wird so weit eingedampft, dass sie in der Kälte erstarrt, worauf man die 10 fache Menge absoluten Alkohols hinzusetzt. Der buttersaure Baryt löst sich in demselben auf, während der essigsaure Baryt nahezu vollständig ungelöst bleibt. Durch Filtriren und Auswaschen mit absolutem Alkohol trennt man die beiden Salze, löst jedes für sich in Wasser, destillirt die Lösungen unter Schwefelsäurezusatz und titrirt die Destillate.

Um sich von der vollständigen Trennung zu überzeugen, dampft man die titrirten Flüssigkeiten ein und erhitzt sie dann mit Alkohol und concentrirter Schwefelsäure. An dem Geruche der entstehenden Ester erkennt man eine etwa vorhandene gegenseitige Verunreinigung. Namentlich die Buttersäure enthält leicht etwas Essigsäure. Durch Eindampfen der Lösung des buttersauren Baryts und nochmaliges Behandeln mit absolutem Alkohol kann man diese Fehlerquelle verringern.

Zur Milchsäurebestimmung wurden 500 *cc* Wein mit Natronlauge genau neutralisirt und mit Bimssteinpulver auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde zerrieben und in eine Flasche gebracht. Darin wurde er zunächst mit 10 fach verdünnter Schwefelsäure durchfeuchtet und dreimal mit je 200 *cc* Aether aus-

---

[1]) Landwirthschaftliche Versuchsstationen **37**, 305.

geschüttelt. Die Aetherauszüge wurden in einem Erlenmeyer-kolben vereinigt und auf dem Wasserbade vorsichtig vom Aether befreit. Der Rückstand wurde mit etwas Wasser in eine tiefe Porzellanschale gespült, mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt und mit frisch gefälltem Bleicarbonat in mässigem Ueberschuss unter gelindem Erwärmen digerirt, bis kein Aufbrausen mehr stattfand. Dann liess man unter öfterem Umrühren erkalten, filtrirte nach 3 bis 4 Stunden ab und wusch mit 95 procentigem Alkohol nach. Das Filtrat enthielt essigsaures, buttersaures, milchsaures, sowie etwas äpfelsaures Blei neben Glycerin. Es wurde durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt, und durch Erwärmen auf dem Wasserbade vom überschüssigen Schwefelwasserstoff befreit.

Hierauf wurde $^3/_4$ des Volumens abdestillirt, der Rückstand auf das ursprüngliche Volumen gebracht und neuerdings $^3/_4$ desselben abdestillirt. Das wurde so oft wiederholt, bis zur Neutralisation des Destillates nicht mehr als 0,5 *cc* $^1/_4$ Normal-Natronlauge verbraucht wurden. Dies wurde in der Regel durch dreimalige Destillation erreicht und so die Essigsäure vollständig entfernt.

Der Destillationsrückstand wurde mit Natronlauge genau titrirt, zur Trockne eingedampft und hierauf mit absolutem Alkohol behandelt, wobei milchsaures Natron in Lösung ging, während das äpfelsaure Natron ungelöst zurückblieb. Die alkoholische Lösung des ersteren wurde dann auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure befeuchtet und dreimal mit Aether ausgezogen. Diese Aetherauszüge liess man abdunsten, digerirte den Rückstand mit Alkohol und Bleicarbonat, filtrirte, zersetzte das Filtrat mit Schwefelwasserstoff und filtrirte wieder. Aus dem Filtrat verjagte man den Schwefelwasserstoff, theilte es dann in zwei Theile, in deren einem man die Milchsäure titrirte, während man sie im anderen durch Darstellung des Zinksalzes identificirte

Die so erhaltenen Resultate waren mit Rücksicht auf die Umständlichkeit der Methode ganz zufriedenstellend. Beispielsweise fanden die Verfasser in 100 *cc* Wein:

	Gramm Milchsäure		
	Zugesetzt:	Wiedergefunden:	
		a	b.
Wein I	0,2509	0,2306	0,2328
„ II	0,1862	0,1889	0,1740

Die Methode von Palm [1]) hatte den Verfassern keine guten Resultate gegeben.

Die ausführliche qualitative und quantitative Untersuchung eines umgeschlagenen rothen Algierweines, der überdies noch mannithaltig war, theilt J. A. Muller [2]) mit. Der Wein enthielt keinen Weinstein und war arm an Glycerin. Der Verfasser studirte besonders die Frage, welche organischen Säuren darin vorkommen. Er fällte zu diesem Zweck den Wein mit Bleiessig und untersuchte den entstandenen Niederschlag und das Filtrat davon je für sich. Die vorhandenen Säuren wurden durch Schwefelwasserstoff aus den Bleisalzen in Freiheit gesetzt, dann in Barytsalze übergeführt und diese nach ihren Löslichkeitsverhältnissen getrennt. So wurden aus dem umgeschlagenen Wein milchsaurer und bernsteinsaurer Baryt in grösseren Mengen in analysenreinem Zustand abgeschieden und ebenso zwei bisher unbekannte Säuren, $C_{11}H_{20}O_{11}$ und $C_{11}H_{20}O_8$, nachgewiesen. In einem anderen, nicht umgeschlagenen, aber gleichfalls mannithaltigen Jungwein fand der Verfasser zwei andere Säuren auf, welchen beiden die Formel $C_{11}H_{20}O_{13}$ zukommt. Wegen alles Näheren verweise ich auf das Original.

W. Möslinger [3]) behandelt die Beurtheilung der Weine auf Grund ihres Gehaltes an flüchtigen Säuren. Er hält es für das Beste, hierbei das Wort »Essigstich« ganz zu vermeiden. So lange man sich an dieses Wort klammert, wird es sich stets auf's Neue ereignen, dass die chemischen Prüfungsergebnisse von der Zunge Lügen gestraft werden, nicht weil diese Ergebnisse fehlerhaft oder bedeutungslos sind, sondern weil die Zunge aus den unter 3 der nachstehenden Leitsätze angeführten Gründen getäuscht wird. Hält man deshalb daran fest, nur dasjenige über die flüchtigen Säuren auszusprechen, was unwiderleglich ist, so wird man nur sagen können, ein Wein sei in Bezug auf den Gehalt an flüchtigen Säuren von normaler oder abnormer Beschaffenheit.

Auf Grund dieser Ausführungen gelangt der Verfasser zu den folgenden Leitsätzen, die von der 16. Versammlung der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie angenommen wurden:

---

1) Diese Zeitschrift **22**, 223 u. **26**, 33.

2) Annales de chimie et de physique [7 Série] **11**, 394.

3) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **4**, 329.

»1. Zu den regelmässig bei der Weinanalyse vorzunehmenden Bestimmungen gehört nach der amtlichen Vorschrift auch die Bestimmung der flüchtigen Säure. Die häufige Nichtbeachtung dieser Vorschrift hat derartige Abweichungen in der Beurtheilung von Weinen seitens der Chemiker zur Folge, dass es wünschenswerth erscheint, mit allem Nachdruck auf die Ausführung dieser Vorschrift hinzuwirken.

Auch bildet die Bestimmung der flüchtigen Säure eines der wichtigsten Hilfsmittel, um über die Vorgänge bei der Herstellung, über den derzeitigen Zustand und über die Haltbarkeit eines Weines Aufschluss zu erlangen. Die Bestimmung sollte daher nur dann unterbleiben, wenn besondere Umstände im einzelnen Falle ihr Ergebniss bedeutungslos erscheinen lassen.

2. Zur Sicherung übereinstimmender Ergebnisse ist bei der vorschriftsmässigen Destillation der flüchtigen Säure die lichte Weite der Einströmungsspitze für den Wasserdampf auf 1 *mm* zu bemessen. Ferner sind die Flammen derart zu reguliren, dass die erforderlichen 200 *cc* Destillat in etwa 50 Minuten erhalten werden, mit einem Spielraume von etwa 5 Minuten.

3. Die Wahrnehmbarkeit des Stichgeschmacks in einem Weine hängt ausser vom Gehalte an flüchtiger Säure unter anderem auch ganz wesentlich ab von seinem Gehalte an Mineralstoffen. Bei gleichem Gehalte an flüchtiger Säure schmeckt der aschenreichere Wein weniger leicht stichig als der aschenärmere. Die Wahrnehmbarkeit des Stichgeschmacks wird ferner um so mehr herabgedrückt, je höher die Alkalinität der Asche ist und je mehr diese Alkalinität die Acidität des im Weine vorhandenen Weinsteins übertrifft.

Es soll deshalb bei der Beurtheilung der Weine auf Grund ihres Gehaltes an flüchtiger Säure von einer Aeusserung über das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein eines Essigstiches seitens des Chemikers Abstand genommen werden.

4. Normen für die Beurtheilung der Weine auf Grund ihres Gehaltes an flüchtiger Säure:

a) Das erste jugendliche Stadium des Weines ausgenommen, sollen deutsche Weissweine hinsichtlich der flüchtigen Säure als normal gelten, wenn sie nicht mehr als 0,09, deutsche Rothweine, wenn sie nicht mehr als 0,12 *g* flüchtige Säure in 100 *cc* aufweisen.

b) Als nicht mehr normal, aber noch nicht zu beanstanden, sollen deutsche Weissweine gelten, welche zwar über 0,09,

aber nicht über 0,12, deutsche Rothweine, die zwar über 0,12, aber nicht über 0,16 *g* flüchtige Säure in 100 *cc* enthalten.

c) Deutsche Weissweine, die über 0,12 und deutsche Rothweine, die über 0,16 *g* flüchtige Säure in 100 *cc* enthalten, stellen keine normale Handelswaare vor, sind gutachtlich in dieser Weise zu bezeichnen und zu beanstanden, auch dann, wenn die Kostprobe nichts Auffälliges ergibt.

d) Ein Weisswein oder Rothwein ist dann als »verdorben« im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes anzusehen, wenn bei einem Gehalte von über 0,12, beziehungsweise 0,16 *g* flüchtiger Säure in 100 *cc* auch die Kostprobe ganz zweifellos und überzeugend das Verdorbensein erweist.

e) Deutsche Edelweine und Weine, die länger als 10 Jahre im Fasse gelagert haben, werden von den Bestimmungen in a, b und c nicht getroffen. Die Beurtheilung derselben nach ihrem Gehalte an flüchtiger Säure hat unter Berücksichtigung der besonderen, von Fall zu Fall verschiedenen Verhältnisse zu geschehen.«

Dieselbe Versammlung der bayerischen Chemiker beschäftigte sich eingehend mit der Süssweinfrage. Die Verhandlungen wurden durch Referate von M. Barth[1]) über die Methoden der Untersuchung von Süss- und Südweinen und von W. Fresenius[2]) über die Beurtheilung derselben eingeleitet.

Barth beschäftigt sich namentlich mit der Ermittelung des Extractgehaltes aus dem specifischen Gewichte. Er verwirft die von der amtlichen Anweisung[3]) vorgeschriebene Tabelle, die ursprünglich für Rohrzuckerlösungen gewonnen wurde, und empfiehlt dringend, an deren Stelle diejenige von Halenke und Möslinger[4]) zu benutzen. Diese ist durch directe Bestimmungen an zahlreichen Mosten gewonnen worden. Man erhielt dabei durch directe Wägung der exact gewonnenen Trockensubstanzen höhere Extractwerthe, als nach der Rohrzuckertabelle berechnet werden; folglich ist bei der Rohrzuckertabelle eine für die Verhältnisse beim Most zu schwere Substanz zu Grunde gelegt und das specifische Gewicht des Mostzuckers (Invertzuckers) ist erheblich niedriger als das des Rohrzuckers. Je geringer

---

1) Forschungsberichte über Lebensmittel etc **4**, 282.

2) Ebendaselbst **4**, 291.

3) Vergl. diese Zeitschrift **35**, A. V. u. E. *9 u. 30.*

4) Diese Zeitschrift **34**, 263.

der Zuckergehalt ist, um so geringer ist die Differenz; sie beträgt in der Gegend von 13 *g* Trockensubstanz nur 0,18 *g* in 100 *cc*; bei 29 *g* Trockensubstanz aber wird sie 0,35 *g* in 100 *cc*.

Die Süssweine unterscheiden sich in ihrer Trockensubstanz von den Mosten dadurch, dass sie weniger Mineralstoffe und weniger Säure, also weniger von jenen Körpern enthalten, deren specifisches Gewicht höher ist als das des Invertzuckers; ferner aber auch dadurch, dass sie Gährungsglycerin, also eine Substanz enthalten, deren specifisches Gewicht erheblich niedriger ist als das des Invertzuckers. Im Uebrigen aber besteht ihre Trockensubstanz, gerade so wie die der Moste, im wesentlichen aus Invertzucker. Das specifische Gewicht der gesammten Süssweintrockensubstanz wird demnach noch etwas niedriger sein als das der Mosttrockensubstanz und noch mehr als das letztere vom specifischen Gewichte des Rohrzuckers abweichen. Die exacte gewichtsanalytische Extractbestimmung würde daher bei Süssweinen noch etwas höhere Werthe geben als die Halenke-Möslinger'sche Mosttabelle; aber der wahre Extractgehalt eines Süssweines steht dem mit dieser Tabelle ermittelten Werthe ausserordentlich viel näher als dem erheblich zu niedrigen Werthe der Rohrzuckertabelle.

Wie bereits gezeigt, wächst der Fehler bei Anwendung der Rohrzuckertabelle mit der Höhe des Extractes. Auf der anderen Seite steigt aber bei Süssweinen, entsprechend der zunehmenden »Concentration«, mit wachsendem Zuckergehalte auch das zuckerfreie Extract. Je grösser dieser Werth in Wirklichkeit ist, mit einem um so grösseren, mit negativem Vorzeichen wirkenden Fehler ist hiernach die Bestimmung dieses für die Beurtheilung oft Ausschlag gebenden Werthes verknüpft, wenn man die Rohrzuckertabelle benutzt, und schon deshalb muss die letztere zu Gunsten der anderen verlassen werden.[1])

Im Anschluss an dieses Referat wurden folgende Leitsätze angenommen:

»1. Der Extractgehalt des Süssweines wird aus dem specifischen Gewichte des ursprünglichen Weines und dem specifischen Gewichte

---

[1]) Durch diese Ausführungen Barth's werden alle die Gründe widerlegt, welche K. Windisch (Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte **18**, **77**) zu Gunsten der Rohrzuckertabelle anführt. Windisch empfahl diese Tabelle auch zur Benutzung bei der Extractbestimmung von Würze und Bier, sowie von Liqueur.

des alkoholischen Destillates unter Zugrundelegung der Halenke-Möslinger'schen Tabelle für den Trockensubstanzgehalt der Moste berechnet. Nur für diese Berechnungsweise gelten die Beurtheilungsnormen, welche durch die Süssweinuntersuchungen der letzten Jahre gewonnen worden sind. Bei trockenen Weinen mit weniger als 4 *g* Gesammtextract in 100 *cc* findet die Extractbestimmung nach dem für gewöhnliche Weine amtlich vorgeschriebenen directen gewichtsanalytischen Verfahren statt.

2. Die Bestimmung des Gesammtzuckers geschieht für gewöhnlich nach Allihn-Meissl; sie kann auch nach dem verbesserten gewichtsanalytischen Verfahren von Kjeldahl erfolgen. Bei Weinen mit 4 und mehr als 4 *g* zuckerfreiem Extract in 100 *cc* und bei solchen Weinen, in denen die Lävulose über die Dextrose um 3 und mehr als 3 *g* in 100 *cc* überwiegt, muss der Gesammtzucker aus der nach Soxhlet-Sachsse erfolgenden maassanalytischen Bestimmung von Dextrose und Lävulose neben einander berechnet werden. In allen anderen Fällen ist das Allihn-Meissl'sche und das polarimetrische Verfahren unter Benutzung der von Halenke und Möslinger angegebenen Formeln für die Bestimmung von Dextrose und Lävulose neben einander anwendbar. Ein gutes, rein gewichtsanalytisches Verfahren zur Bestimmung von Dextrose und Lävulose neben einander existirt zur Zeit noch nicht. Das Kjeldahl'sche Verfahren mit verschiedenen Mengen Fehling'scher Kupferlösung ist für diesen Zweck nicht anwendbar. Bei Angabe der Zahlen für Gesammtzucker, Lävulose und Dextrose in einem Analysenattest ist das Verfahren namhaft zu machen, nach welchem diese Zahlen gewonnen worden sind.

3. Als Inversionsverfahren zum Nachweis und zur Bestimmung etwa vorhandenen Rohrzuckers soll 20 Minuten langes Erwärmen auf 70° mit 2 % Oxalsäure an Stelle des bisherigen Verfahrens angenommen werden.[1])

4. Die Phosphorsäurebestimmung in Süssweinen geschieht nach deren Ausgährung in dem mit Soda und Salpeter gewonnenen Veraschungsrückstande nach dem Molybdänverfahren.

---

[1]) Dieses Verfahren rührt von W. Möslinger (Forschungsberichte über Lebensmittel etc. 4, 290) her.

5. Die Glycerinbestimmung hat für die Süssweinanalyse insofern besonderen Werth, als sie einen Anhalt für ein Urtheil darüber bietet, wie viel von dem vorhandenen Alkohol durch natürliche Mostgährung entstanden ist, und ob demgemäss gar kein nachweisbarer Weingeistzusatz stattgefunden hat, oder ob der betreffende Süsswein in Wirklichkeit nur ein durch Weingeistzusatz stumm gemachter Most, oder ob die Gährung für einen normalen Süsswein allzu früh durch Weingeistzusatz abgebrochen worden ist.«

W. Fresenius gab in seinem bereits erwähnten Referate eine kurze Schilderung der Methoden zur Herstellung von Süss- und Südweinen und dann eine knappe Charakteristik von Sherry, Madeira, Marsala, Port, Malaga, Samos und Ungarweinen. Die gewonnenen Gesichtspunkte sind in folgende Leitsätze zusammengefasst, welche von der Versammlung angenommen wurden.

»1. Die Begutachtung der Süssweine hat sich in erster Linie darüber auszusprechen, ob ein concentrirter Süsswein vorliegt oder nicht. Sie hat ferner auf Grund der analytischen Daten eine Charakterisirung der Herstellungsart zu geben. Wenn die auf diese Weise erkannte Herstellungsart mit der in dem Ursprungslande, aus dem der betreffende Wein seiner Benennung nach stammen soll, üblichen und erlaubten in Widerspruch steht, so hat Beanstandung einzutreten.

2. Als charakteristische Kennzeichen concentrirter Süssweine sind hohes zuckerfreies Extract und hoher Gehalt an Phosphorsäure anzusehen. Für concentrirte Süssweine ist mindestens zu fordern in 100 *cc* 3 *g* zuckerfreies Extract[2]) (bei Ungarsüssweinen 3,5) und 0,03 *g* Phosphorsäure (bei Ungarsüssweinen 0,055).

3. Diese Kennzeichen sind nur in Verbindung mit der Gesammt-Analyse zu benutzen.

4. Bei der Beurtheilung der Süssweine ist der Glyceringehalt von wesentlicher Bedeutung, um einen Schluss auf den Grad der Vergährung des Weines zu gestatten. Ein nicht sehr früh gespriteter Süsswein soll mindestens 6 *g* Mostgährungsalkohol in 100 *cc* enthalten.

5. Die Bezeichnung Medicinalsüsswein hat keine wissenschaftliche Berechtigung; wenn sie aber gebraucht wird, so ist zu verlangen, dass ein concentrirter Süsswein vorliegt.

---

[2]) Indirectes Extract nach Halenke-Möslinger, Zucker als Invertzucker.

6. Die bevorzugte Stellung der Xeres- (Sherry-) Weine im deutschen Arzneibuche ist nicht gerechtfertigt; Marsala, Port, Madeira, Goldmalaga und Capweine (als Trockenweine) können die Xeresweine vollkommen ersetzen.«

E. von Raumer[1]) theilt seine Erfahrungen auf dem Gebiete der Süssweinanalyse mit. Mit der Widerlegung der in diesem Aufsatze geäusserten, theilweise unzutreffenden Anschauungen wird sich W. Fresenius demnächst in einer Originalarbeit beschäftigen.

---

2. Auf Pharmacie bezügliche Methoden.

Von

H. Mühe.

Ueber die Untersuchung des Moschus und den Nachweis der zahlreichen Verfälschungen, denen diese Droge ausgesetzt ist, veröffentlicht A. M. Semenow[2]) eine ausführliche Abhandlung, auf die ich hier nur hinweisen kann, da sich die Angaben des Verfassers im Wesentlichen auf mikroskopische Untersuchungen stützen.

Zur Prüfung und Werthbestimmung ätherischer Oele liefert Ed. Hirschsohn[3]) in einer sehr umfangreichen, mit vielem Fleiss bearbeiteten Abhandlung Beiträge.

Der Verfasser hat sein Augenmerk namentlich auf den Nachweis von Terpentinöl in ätherischen Oelen gerichtet, die von ihm gefundenen Zahlen sollen aber auch in vielen Fällen eine Werthbestimmung der betreffenden Oele zulassen. Die Methode des Verfassers besteht darin, dass er durch Destillation mittelst Wasserdampfes eine möglichst vollständige Trennung des Terpens von den sauerstoffhaltigen Bestandtheilen des ätherischen Oeles anstrebt und die so erhaltenen Destillate der Untersuchung unterwirft. Zu diesem Zwecke werden 10 *cc* des zu untersuchenden Oeles in einem geeigneten, vom Verfasser beschriebenen Destillationsapparate mittelst Wasserdampfes übergetrieben. Als Vorlagen dienen Cylinder von 10 *cc* Inhalt, die in Zehntel-Cubikcentimeter getheilt sind; sie werden gewechselt, sobald das Destillat, Oel und Wasser, 10 *cc* beträgt. Die Destillation wird in der Regel so lange fortgesetzt,

---

1) Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel 1898, S. 49.
2) Pharm. Zeitschrift f. Russland **30**, 433.
3) Pharm. Zeitschrift f. Russland **30**, 481.

bis die übergegangene Oelmenge nur noch ein Zehntel-Cubikcentimeter ausmacht. Die Untersuchung der einzelnen Fractionen erstreckt sich zunächst auf das Volumenverhältniss von Oel zu Wasser, sowie auf die Löslichkeit des übergegangenen Oelantheiles in 90 procentigem Alkohol.[1]) Weiterhin hat der Verfasser mit den einzelnen Fractionen einige Farbenreactionen angestellt und zu diesem Zwecke das von Dragendorff[2]) empfohlene Bromchloroform, sowie eine Mischung von 10 *g* Essigsäureanhydrid und 5 Tropfen reiner concentrirter Schwefelsäure, die der Verfasser als Essigsäurereagens[3]) bezeichnet, herangezogen.

Bei der grossen Ausdehnung der Arbeit muss ich betreffs der Ergebnisse der ausführlich beschriebenen Versuche mit etwa 90 verschiedenen Oelen auf das Original verweisen.

Der Blausäuregehalt von Oleum amygdalarum aethereum soll nach einem Vorschlage von F. Dietze[4]) nicht weniger als 1,5 % und nicht mehr als 2,0 % betragen.

Zur Bestimmung des Cyanwasserstoffs im ätherischen Bittermandelöl empfiehlt Anton[5]) folgende Modification der Vielhaber'schen Methode. »2 *g* ätherisches Bittermandelöl versetze man mit 10 *g* breiförmigem Magnesiahydrat und 10 *g* Wasser und füge einige Tropfen Kaliumchromatlösung hinzu. Hierauf lasse man aus einer Bürette so lange Zehntelnormalsilberlösung zufliessen, bis die bei jedesmaligem Zusatze entstehende rothe Färbung von Silberchromat beim Umrühren nicht mehr verschwindet. Die Anzahl der gebrauchten Cubikcentimeter Silberlösung ergibt mit 0,135 multiplicirt den Procentgehalt des Oeles an Cyanwasserstoff. Es sollen mindestens 11,1 *cc* und höchstens 14,8 *cc* Silberlösung verbraucht werden.«

Eine Unterscheidung von Eisenalbuminat und Eisenpeptonat gründet O. Langkopf[6]) auf das Verhalten beider Verbindungen gegen

1) Die Bestimmung der Löslichkeit in Alkohol wird, da häufig nur sehr geringe Oelmengen zur Verfügung stehen, am zweckmässigsten so ausgeführt, dass 2 bis 10 Tropfen des Oelantheils mittelst eines Tropfrohrs in ein Reagensglas gebracht werden, und aus einem anderen Tropfrohr, das gleich grosse Tropfen gibt, unter Umschwenken so lange Alkohol zugefügt wird, bis Lösung eintritt.

2) Pharm. Journ. and Trans. II. Sér. Vol. 6; das Reagens besteht aus einer Lösung von 1 Theil Brom in 20 Theilen Chloroform.

3) Das Essigsäurereagens ist nur so lange brauchbar, als es farblos ist, und empfiehlt es sich deshalb, das Gemisch öfter frisch herzustellen.

4) Zeitschrift des allgem. österr. Apotheker-Vereins **50**, 942.

5) Ibidem.

6) Pharm. Zeitschrift f. Russland **29**, 364.

verdünnte Salzsäure. Vermischt man alkalisches, neutrales oder schwach saures Eisenalbuminat mit einem gleichen Volumen verdünnter Salzsäure, so entsteht ein brauner Niederschlag von Eisenalbuminat; wird diese Mischung zum Sieden erhitzt, so geht das Eisen unter vollständiger Abscheidung des Albumins in Lösung.

Eisenpeptonat gibt bei gleicher Behandlung zunächst ebenfalls eine Ausscheidung von Eisenpeptonat, welches sich indess beim Erhitzen, unter Zersetzung in seine Bestandtheile, völlig klar löst. Nach dem Abscheiden des Eisens durch Ammoniak kann man das Pepton im Filtrate des Eisenhydroxydniederschlages leicht nachweisen.

V. Atom- und Aequivalentgewichte der Elemente.

Von

H. Bayerlein.

Das Atomgewicht des Cadmiums hat, wie bereits mitgetheilt, W. L. Hardin[1]) in analoger Weise bestimmt wie das des Silbers und Quecksilbers[2]). Das zu den Versuchen dienende Ausgangsmaterial wurde durch wiederholte fractionirte Destillation von metallischem Cadmium im Wasserstoffstrom dargestellt.

Eine Verbrennungsröhre wurde zu diesem Zwecke durch Eindrücken der Wandungen an zwei Stellen in drei Abtheilungen getheilt[3]), käufliches Cadmium in eine an dem Ende der Röhre befindliche Abtheilung gebracht und dieses Ende mit einem Wasserstoffentwickelungsapparat verbunden. Nachdem alle Luft durch sorgfältig gereinigten und getrockneten Wasserstoff aus dem Apparat verdrängt war, wurde der Theil der Röhre, in welchem sich das Metall befand, so lange in einem Verbrennungsofen erhitzt, bis ungefähr die Hälfte des angewandten Cadmiums in die mittlere Abtheilung der Röhre überdestillirt war. Nach dem Erkalten im Wasserstoffstrom wurde diese Portion noch zweimal in gleicher Weise fractionirt destillirt.

---

1) The Journal of the American chemical Society **18**, 990.

2) Vergl. diese Zeitschrift **37**, 67 und 140.

3) Vergl. diese Zeitschrift **28**, 651, resp. **31**, 730.

Mit der bei der letzten Destillation erhaltenen Mittelfraction wurden nach erfolgter spectroskopischer Prüfung auf Reinheit folgende Versuche ausgeführt.

1. Elektrolyse des Cadmiumchlorids.

Die zur Darstellung des Cadmiumchlorids verwandte Salzsäure, wurde um etwa vorhandene schweflige Säure zu zerstören mit Chlor behandelt, das überschüssige Chlor wurde durch Einleiten von Kohlensäure entfernt, die Säure hierauf über Chlorcalcium destillirt und in reinem Wasser aufgefangen.

In dieser Säure wurde das gereinigte Cadmium gelöst. Die Lösung wurde zur Krystallisation verdampft, worauf die Cadmiumchloridkrystalle von der Mutterlauge getrennt, getrocknet und nun im Kohlensäurestrom fractionirt sublimirt wurden. Hardin benutzte hierzu eine ebenso vorbereitete Röhre, wie sie zur Reindarstellung des metallischen Cadmiums diente.

Die Mittelfractionen verwandte er zu den Untersuchungen. Da stets nur kleine Quantitäten des Materials zur Sublimation angewandt werden konnten, so sind die verschiedenen Bestimmungen mit verschiedenen Sublimationen ausgeführt worden.

Zur elektrolytischen Abscheidung wurde die abgewogene Menge des Cadmiumchlorids in der zur Elektrolyse dienenden Platinschale in wenig Wasser gelöst, mit einem geringen Ueberschuss von Cyankalium versetzt und die Lösung mit Wasser auf 200 *cc* verdünnt.

Die zur Zersetzung verwandte Stromstärke betrug

12 Stunden . . . . . $N.D_{100} = 0,1$ Amp.
4 « . . . . . . « $= 0,15$ «
4 « . . . . . . « $= 0,30$ «

Nach beendeter Abscheidung wurde wie früher angegeben[1]) verfahren und die Schale (nach öfterem Ausspülen mit kochendem Wasser) getrocknet und gewogen. Die Resultate von 10 Versuchen sind nachstehend aufgeführt. Das Atomgewicht des Chlors wurde zu 35,45 und das specifische Gewicht des Cadmiumchlorids zu 3,3 angenommen.

[1]) Vergl. S. 67 des laufenden Jahrganges dieser Zeitschrift.

No.	Angewandtes Cadmiumchlorid *g*	Abgeschiedenes Cadmium *g*	Atomgewicht des Cadmiums
1	0,43140	0,26422	112,054
2	0,49165	0,30112	112,052
3	0,71752	0,43942	112,028
4	0,72188	0,44208	112,021
5	0,77264	0,47319	112,036
6	0,81224	0,49742	112,023
7	0,90022	0,55135	112,041
8	1,02072	0,62505	112,002
9	1,26322	0,77365	112,041
10	2,52344	0,93314	112,078
		Mittel:	112,038

Aus der Gesammtmenge des angewandten Materials und des daraus abgeschiedenen Metalls berechnet sich ein Atomgewichtswerth von 112,040.

2. Elektrolyse des Cadmiumbromids.

Gereinigtes metallisches Cadmium wurde einige Tage mit Bromwasser, welches aus reinem Brom [1]) dargestellt war, bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, die erhaltene Lösung wurde filtrirt und zur Krystallisation eingedampft. Die von der Mutterlauge getrennten und vollständig getrockneten Krystalle von Cadmiumbromid wurden in einer Verbrennungsröhre im trocknen Kohlensäurestrom vorsichtig sublimirt, die mittlere Portion wurde, getrennt von den ersten und letzten Antheilen der Operation, aus dem Rohre entfernt, in ein Wägegläschen gebracht und im Exsiccator aufbewahrt.

Zur elektrolytischen Abscheidung des Cadmiums wurde in analoger Weise verfahren wie bei der Elektrolyse des Cadmiumchlorids. Für die Berechnungen wurde das Atomgewicht des Broms zu 79,95 und das specifische Gewicht des Cadmiumbromids zu 4,8 angenommen. 10 Versuche lieferten nachstehende Resultate:

---

[1]) Vergl. S. 141 des laufenden Jahrganges dieser Zeitschrift.

No.	Angewandtes Cadmiumbromid *g*	Abgeschiedenes Cadmium *g*	Atomgewicht des Cadmiums
1	0,57745	0,23790	112,031
2	0,76412	0,31484	112,052
3	0,91835	0,37842	112,067
4	1,01460	0,41808	112,068
5	1,15074	0,47414	112,053
6	1,24751	0,51392	112,019
7	1,25951	0,51905	112,087
8	1,51805	0,62556	112,076
9	1,63543	0,67378	112,034
10	2,15342	0,88722	112,041
		Mittel:	112,053

Die Summe des abgeschiedenen Metalls aus der Gesammtmenge des angewandten Cadmiumbromids ergibt einen Werth von 112,053.

Die Resultate einer dritten Serie von Versuchen zur Ermittelung des Atomgewichts des Cadmiums durch gleichzeitige Elektrolyse der Lösungen von Silber- und Cadmiumsalzen und unter Zugrundlegung des Faraday'schen Gesetzes lieferten zu niedrige Werthe. Betreffs der Einzelheiten dieser Versuche sei auf das Original verwiesen.

Aus den Versuchsreihen 1 und 2 ergibt sich für Cadmium ein Mittelwerth von 112,0455 und aus der Gesammtmenge des angewandten Materials und des daraus abgeschiedenen Metalls die Zahl 112,0465.

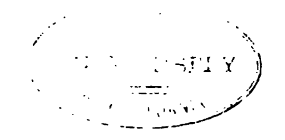
Als wahrscheinlichsten Werth für das Atomgewicht des Cadmiums gibt Hardin die Zahl **112,046** an.

Auf die Einzelheiten der vom Verfasser gegebenen Zusammenstellung über die von früheren Forschern angewandten Methoden zur Ermittelung des Atomgewichts des Cadmiums kann hier nur hingewiesen werden, um so mehr, als sich in dieser Zeitschrift [1]) bereits eine Uebersicht der älteren Arbeiten findet. Betreffs neuerer Untersuchungen über das Atomgewicht des Cadmiums vergleiche Morse und Jones, Lorimer und Smith, und Buchner.[2])

---

1) Vergl. diese Zeitschrift **31**, 734.

2) Diese Zeitschrift **31**, 730; **32**, 127 und **36**, 746.



Zur Gehaltsbestimmung der rauchenden Schwefelsäure und des Schwefelsäureanhydrids.

Von

Hütteningenieur **R. Rosenlecher.**

Zur Gehaltsbestimmung der Schwefelsäure, sowohl der niedrigeren Concentrationsstufen, als auch der sogenannten rauchenden Säuren und des Schwefelsäureanhydrids, bedient man sich für technische Zwecke wohl allgemein maassanalytischer Methoden, indem man hierbei alkalische Normallösungen zur Anwendung bringt und nach den Angaben der bekannten Lehrbücher über Maassanalyse verfährt.

So lange es sich um die Untersuchung von Säuren mit einem Gehalt bis zu 80 % SO_3 handelt, bieten sich beim Arbeiten nach den dort angeführten Vorschriften keine Schwierigkeiten und können diese Proben in kurzer Zeit auch von weniger mit maassanalytischen Arbeiten vertrauten Personen ausgeführt werden. Andere Verhältnisse treten jedoch bei der Untersuchung der rauchenden Säure, des Oleums, oder der wasserfreien Schwefelsäure, des Anhydrids, ein; hier beruht die Hauptschwierigkeit nicht in der richtigen Handhabung der eigentlichen maassanalytischen Operationen, sondern vielmehr in den mit der Probesubstanz vorzunehmenden Handlungen, welche zum Vorbereiten und Abwägen der Proben nöthig sind. Eine kleine Unvorsichtigkeit, ein noch so kleiner, kaum merkbarer Verlust macht selbst die genaueste Arbeit bei dem späteren Titriren hinfällig. Das Haupthinderniss für die Entnahme einer bestimmten Substanzmenge bildet bei diesen Oleum- und Anhydridsorten einerseits die Eigenschaft, schon bei mässig niedriger Temperatur Krystalle von festem Anhydrid abzuscheiden, so dass man gezwungen ist, die Probe erst längere Zeit bis zu einer gewissen Temperatur (30—40° C.) vor der Entnahme der eigentlichen Probesubstanz zu er-

wärmen, um dieselben wieder zu verflüssigen,[1]) während andererseits wieder bei der erhöhten Temperatur doppelt starke Neigung zur Verdampfung des absorbirten Schwefeltrioxydes eintritt.

Das Abmessen mit Pipetten und dergleichen Messinstrumenten ist natürlich bei diesen hohen Concentrationsgraden völlig unstatthaft, ebenso ist das Abwägen in offenen Gefässen ausgeschlossen; es bleibt somit nichts übrig als das Abwägen in ganz oder nahezu ganz geschlossenen, eigens für diese Zwecke construirten Gefässen vorzunehmen. Aber selbst dann, wenn man diese Schwierigkeit glücklich überwunden hat, stellen sich einem exacten Arbeiten neue Hindernisse entgegen, die sich auf die ausserordentlich heftige Erwärmung gründen, mit welcher die zum Behufe der Titrirung nothwendige Auflösung der Säureproben in Wasser verbunden ist.

Um die angegebenen, beim Abwägen und beim Ueberführen in die wässrige Lösung auftretenden Schwierigkeiten zu überwinden, sind nun verschiedene Constructionen der Abwägegefässe und Arbeitsweisen angegeben worden, über welche sich Näheres in den angeführten Werken über Maassanalyse, speciell aber in Lunge's Handbuch der Soda-Industrie Bd. I, S. 795, angegeben findet.

Ein bedeutender Schritt zur Verbesserung der Abwäge- etc. Methoden ist jedenfalls durch die von Cl. Winkler angegebene Hahnröhre geschehen, welche in seinem Lehrbuche über Maassanalyse abgebildet und in ihrer Anwendung beschrieben ist. Auch die von Lunge angegebene Kugelpipette[2]) ist jedenfalls eine beachtenswerthe Verbesserung; doch müssen beide Autoren noch zur Ueberführung in die wässrige Lösung, speciell bei den höheren und höchst concentrirten Sorten, des Oleums und Anhydrids, sich des von Cl. Winkler vorgeschlagenen Glaubersalzes bedienen, in welches man die abgewogene Probe ausfliessen lässt. Durch seinen bedeutenden Krystallwassergehalt bewirkt dieses Salz eine ganz allmähliche, ruhige Verdünnung, hat jedoch andererseits den Nachtheil, dass es bei dem Titriren mit Methylorange die Endreaction undeutlich macht. Jedenfalls lässt sich aber auf diese Weise und unter Benutzung der oben angegebenen Hahn- und

---

[1]) Von einer nur theilweisen Verflüssigung ist jedenfalls abzurathen, da man durchaus keine Gewähr dafür hat, dass der noch übrige, feste Theil genau dieselbe Zusammensetzung habe wie der verflüssigte.

[2]) Siehe die oben angeführte Stelle.

Kugelpipetten bei Anwendung der nöthigen Vorsicht und bei ganz langsamem Ausfliessenlassen, vorausgesetzt, dass die Proben nicht schon während des Abwägens in den Pipetten theilweise oder ganz erstarrt sind, was im Winter selbst in geheizten Räumen sehr leicht geschieht, ohne Verlust arbeiten, wenn es nicht gerade auf die zur Untersuchung zu verwendende Zeit ankommt.

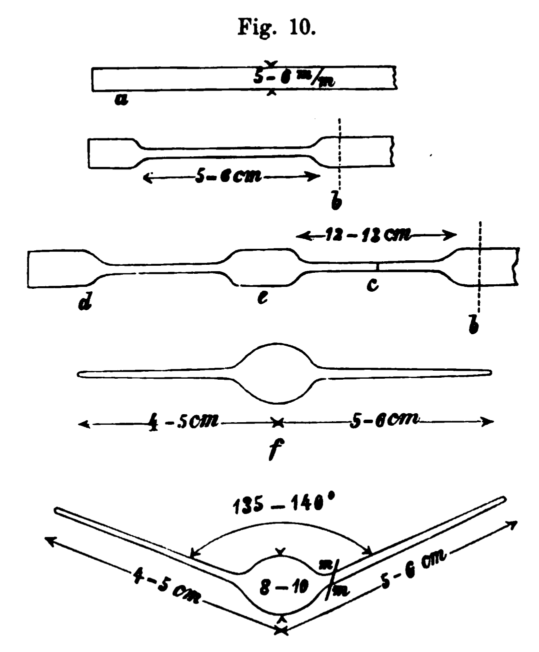
Handelt es sich jedoch darum, im technischen Betriebe eine grössere Anzahl von Untersuchungen solcher Oleum- und Anhydridproben auszuführen, welche man der Sicherheit wegen auch gerne noch zweifach machen möchte, so ist mit den oben angeführten Arbeitsweisen nicht mehr auszukommen; jedenfalls können auch unter Anwendung jener Apparate und Methoden solche Proben nicht von einem mit maassanalytischen oder überhaupt feineren chemischen Arbeiten weniger vertrauten Personale ausgeführt werden.

Aus diesen Gründen hat man auf der Schwefelsäurefabrik der Königlichen Muldner Hütte bei Freiberg eine abgeänderte Art der Ueberführung in die wässrige Lösung zur Anwendung gebracht, die sich seit längerer Zeit als zuverlässig erwiesen hat. Ein Verlust an Probesubstanz ist dabei nicht leicht möglich, auch ist die für die Probe nöthige Zeit wesentlich verringert, die Probe selbst aber derart vereinfacht, dass keine besonderen kostspieligen und zerbrechlichen Gefässe nöthig sind und auch weniger Geübte dieselbe ohne Einfluss auf die Genauigkeit des Resultates ausführen können.

Zur Abwägung bedient man sich auf der genannten Fabrik der in Figur 10 auf Seite 212 skizzirten, kleinen Kugelröhrchen, von welchen man innerhalb einer Stunde eine grosse Anzahl aus einer 5—6 *mm* weiten, leicht schmelzbaren Glasröhre von der üblichen Länge über der Gebläselampe herstellen kann. Man erhitzt zu diesem Zwecke eine Glasröhre von den angegebenen Dimensionen mit einer möglichst spitzen, nicht zu grossen Flamme so nahe dem Ende bei a, dass man dieses noch mit den Fingern halten kann. Sobald das Glas erweicht ist, zieht man es zu einer capillaren Röhre von etwa 5—6 *cm* Länge aus, lässt erkalten und erhitzt von Neuem etwa $^1/_2$ *cm* von dem Beginn des dickeren Theiles entfernt bei b, zieht jetzt wieder auf circa 12—13 *cm* zur capillaren Röhre aus, lässt erkalten und schneidet mit der Feile in der Mitte ab. Man erhält eine Kugelröhre von der Form f. Diese schmilzt man nun an einem Ende zu, erhitzt den dickeren Mitteltheil, bläst ihn zu einer gleichmässigen, möglichst dünnwandigen Kugel von

etwa 8—10 *mm* Durchmesser auf und biegt die beiden capillaren Schenkel, so lange das Glas noch weich ist, unter einem Winkel von etwa 135 – 140° gegen einander. In gleicher Weise verfährt man mit dem übrigen Theil der ursprünglichen Glasröhre.

Fig. 10.

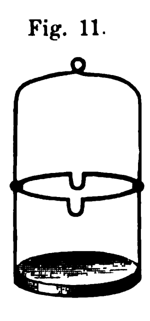


Behufs Abwägung schneidet man nun den einen Schenkel auf 4 bis 5 *cm*, den andern auf 6 *cm* Länge ab und schmilzt das Ende der Capillaren, im Falle diese nicht fein genug ausgefallen sein sollten, über einer kleinen Spiritusflamme auf etwa $^1/_4$—$^1/_2$ *mm* lichte Weite zu. Die Grösse dieser Oeffnung hängt mit dem Anhydridgehalt der zu untersuchenden Probe zusammen, je höher dieser, um so kleiner muss die Oeffnung im Durchmesser sein, doch genügt selbst bei reinem Anhydrid eine Weite von etwa $^1/_4$ *mm*.

Man füllt nun die so vorbereiteten Kugelröhrchen mit der zu untersuchenden Probe, indem man über den kurzen Schenkel einen ebenfalls capillaren Gummischlauch schiebt und an diesem ganz schwach saugt. Der Sicherheit halber kann man auch noch nach Cl. Winkler's Vorschlag einen Reagircylinder dazwischen schalten, in welchen man etwas krystallisirte Soda füllt. Man taucht nun den längeren Schenkel

durch den Flaschenhals in die betreffende, vollständig flüssige und vorher gut umgeschüttelte Probe ein und setzt das Saugen so lange fort, bis das Oleum oder Anhydrid in die Kugel zu steigen beginnt und die über demselben lagernden, schweren, weissen Anhydriddämpfe noch nicht in den kurzen Schenkel eintreten;[1]) man hat auf diese Weise durchaus keinen Verlust zu befürchten. Alsdann hebt man das Kugelröhrchen aus der Flüssigkeit, wendet die beiden Schenkel nach oben und klopft mit dem Ballen derjenigen Hand, mit welcher man das Röhrchen hält, einige Mal ganz gelinde auf die Tischplatte. Dadurch fliesst das Oleum zum grössten Theile aus dem längeren Schenkel in die Kugel. Man reinigt nun mittelst kleiner, mehrfach zusammengelegter Stückchen Filtrirpapier diesen von dem äusserlich anhaftenden Oleum auf's Gründlichste, fasst alsdann mit einem ebenfalls mehrfach zusammengelegten Stückchen Filtrirpapier diesen Schenkel mit zwei Fingern fest an, entfernt den bis dahin noch über dem kürzeren Schenkel befindlich gewesenen capillaren Gummischlauch und reinigt auch diesen Theil in gleicher Weise. Der ganze, in der Beschreibung etwas umständliche Vorgang ist in ein bis zwei Minuten leicht auszuführen. Die gefüllten Kugelröhrchen legt man nun der Reihe nach quer über eine Pappschachtel[2]), deren Längswände mit einer entsprechenden Anzahl nummerirter Ausschnitte versehen sind, in denen die Röhrchen völlig sicher liegen. Zur Abwägung kann man nun nach Lunge's Vorschlag sich eines auf der Wagschale stehenden Tiegels bedienen, über welchen man die Röhrchen einzeln legt, oder aber man bringt gleich — und das ist das Beste, wenn täglich viele Proben zu machen sind — aus nicht zu schwachem Messingdraht zwischen den Bügeln der Wagschale ein leichtes Gestell an, etwa in der in nebenstehender Figur 11 ge-

Fig. 11.



[1]) Man könnte dies auch nur allein durch Eintauchen bewerkstelligen, oder umgekehrt wie oben stehend angegeben verfahren, indem man die die Probe enthaltende Flasche mit einem nicht zu dicken Gummistöpsel verschliesst, welcher mit zwei Bohrungen versehen ist. Durch die eine Bohrung führt man alsdann den langen Schenkel des Kugelröhrchens ein, während man durch die andere mittelst einer rechtwinkelig gebogenen Glasröhre und eines Stückes Gummischlauch durch Einblasen einen Druck auf das in der Flasche befindliche Oleum ausübt und so dieses in das Kugelröhrchen hineintreibt.

[2]) Von etwa 10 *cm* Länge, 6 *cm* Breite und 3 *cm* Tiefe.

gebenen Anordnung, in welches die Röhrchen mit der Pincette oder mittelst eines mehrfach zusammengelegten Stückchens Filtrirpapier gelegt werden und in dem sie während des Abwägens ruhig und sicher liegen. Das Gewicht des Drahtgestelles gleicht man ein für alle Mal durch ein Taragewicht auf der anderen Schale aus.

Die oben angegebene Weite der capillaren Theile der Kugelröhrchen genügt völlig um während der Zeit der Vorbereitung und des Abwägens, selbst bei reinen Anhydridproben, eine Wasseranziehung oder Verdunstung der Probesubstanz zu vermeiden. Natürlich dürfen die Röhrchen weder vor noch nach dem Wägen direct mit den Fingern angegriffen werden, weil durch die dadurch bewirkte rasche Erwärmung und Ausdehnung der eingeschlossenen Dämpfe und der Luft jene aus dem Röhrchen heraustreten und so einen Verlust verursachen könnten, was bei Beachtung der vorstehend angegebenen Arbeitsweise nie eintreten wird. Die abgewogene Oleumprobe mag auch während des Abwiegens ganz oder theilweise in dem Kugelröhrchen erstarren, was in der kälteren Jahreszeit leicht vorkommt, dies berührt die Genauigkeit des Resultates in keiner Weise.

Nachdem man die Röhrchen der Reihe nach abgewogen und sie wieder in die entsprechenden Ausschnitte gelegt hat, beginnt die Ueberführung ihres Inhalts in eine wässrige Lösung. Dies wurde früher auf folgende Weise bewerkstelligt:

Man gab in ein enges, hohes Becherglas einige Cubikcentimeter destillirtes Wasser, in welches man das Kugelröhrchen mit dem längeren Schenkel hineinstellte, indem man den kürzeren Schenkel mit dem Finger, wie bei dem Arbeiten mit einer Pipette, verschlossen hielt. Zu diesem Zwecke mussten natürlich die capillaren Schenkel des Kugelröhrchens eine grössere Länge besitzen, wodurch sie sehr leicht zerbrechlich wurden und auch beim Wägen grosse Neigung zum Umkippen zeigten, da die Schenkel bedeutend schwerer waren als die Kugel. Nachdem das Röhrchen in das Wasser gestellt war, wurde durch Lüften des Fingers dem Oleum ein allmähliches Ausfliessen gestattet, indem man schliesslich durch Anhauchen oder Besprengen mit heissem Wasser mittelst der Spritzflasche, das heisst durch Erwärmen der eingeschlossenen Luft und die daraus folgende Ausdehnung derselben, den Rest von Oleum aus dem Röhrchen trieb. Bei hochprocentigen Oleumsorten, die leicht fest werden, nahm man auch etwas heisses Wasser in das Becherglas. Nach vollständig erfolgtem Ausfliessen des Inhaltes wurde dann das Röhrchen

mit einem feinen Strahl destillirten Wassers, den man mit der Spritzflasche in die Oeffnung des kurzen Schenkels einführte, so lange ausgewaschen, bis die Dämpfe sich in der Kugel condensirt hatten und dieselbe völlig klar geworden war.

Dieses ganz allmähliche Ausfliessenlassen musste mit der grössten Vorsicht geschehen und nahm bei höhergrädigen Oleumsorten eine beträchtliche Zeit in Anspruch; auch kam es vor, dass trotz aller Vorsicht bei dem Zusammentreffen von Oleum und Wasser unter Detonation kleine Mengen von Anhydriddämpfen entwichen, oder dass bei zu früh unterbrochenem Anhauchen oder Besprengen mit heissem Wasser, in Folge der eintretenden Abkühlung und Zusammenziehung der Luft im Innern des Röhrchens, das Wasser aus dem Becherglase in das Kugelröhrchen plötzlich zurückschlug und durch die alsdann erfolgende, heftige Erhitzung den Rest des Inhaltes mit Gewalt herausschleuderte, wobei reichliche Mengen von Anhydriddämpfen verloren gingen.

Jetzt verfährt man nach meinen Angaben folgendermaassen:

Man benöthigt zur Ueberführung der Oleum-, respective Anhydridproben in die wässrige Lösung eine Anzahl Glasflaschen (das heisst für jede Probe eine) aus möglichst farblosem Glase mit gut eingeschliffenem Glasstopfen einer Höhe von etwa 15 *cm* und einem Durchmesser von 6—7 *cm*, entsprechend einem Inhalt von 250—300 *cc*. In diese Flaschen füllt man etwa 20—30 *cc* destillirtes Wasser von der gerade herrschenden Zimmertemperatur und etwa 10 Tropfen Indicatorlösung — ich bevorzuge Paranitrophenol, 1 : 1000 —. Nachdem man die gleichfalls mit Nummern versehenen Flaschen entsprechend der Anzahl der zu untersuchenden Proben in jener Weise vorbereitet hat, fasst man die Kugelröhrchen wieder mit einem Stückchen mehrfach zusammengelegten Filtrirpapiers an dem kurzen Schenkel, und zwar an dessen äusserstem Ende, mit der rechten Hand, während man mit der linken eine jener Flaschen nahezu wagrecht hält und führt das Kugelröhrchen durch den Flaschenhals ein, indem man es dabei bis zum letzten Augenblicke noch so hält, dass das Oleum nicht ausfliessen kann. Ist das Kugelröhrchen ganz in die Flasche eingeführt, so lässt man es los, setzt behende den bereit gestellten Glasstöpsel wieder auf und neigt die Flasche so weit, dass der Glasstöpsel von dem flüssigen Inhalte benetzt und dadurch ein sicherer, dichter Abschluss erzielt wird.

Während dieser ganzen Zeit bleibt das Röhrchen in der Flasche in nahezu wagrechter Lage, so dass ein Ausfliessen seines Inhaltes nur

in den seltensten Fällen stattfindet, was man auch daraus ersehen kann, dass der Indicator seine Farbe unverändert beibehält.[1])

Nachdem man den gut eingesetzten Glasstopfen wie angegeben benetzt hat, fasst man die Flasche mit beiden Händen am Boden und am Halse, hält mit der rechten Hand zugleich den Glasstopfen fest angedrückt, damit er nicht lose werden kann, und bringt durch einige kurze, ruckweise Schüttelbewegungen die Kugel des Röhrchens zur gänzlichen oder theilweisen Zertrümmerung. Im Augenblicke wo dies geschieht, verschwindet die Farbe des Indicators und die Flasche erfüllt sich mit weissen Nebeln. Ist die kleine Kugel nicht ganz zerbrochen, so dass sich die beiden Schenkel des Kugelröhrchens noch in ihrer ursprünglichen, gegenseitigen Lage befinden, so schüttelt man noch einige Male in gleicher Weise wie oben angegeben, bis auch der letzte Zusammenhang zerstört ist und das Röhrchen in zwei Theilen auf den Boden der Flasche fällt. Nachdem dies geschehen, richtet man die Flasche wieder in ihre verticale Stellung auf und schüttelt mit Unterbrechung noch einige Zeit gelinde, bis alle weissen Dämpfe von dem Wasser aufgenommen sind und die Luft in der Flasche völlig klar und durchsichtig geworden ist. Dann lüftet man den Stopfen, spritzt ihn vorsichtig mit der Spritzflasche in die Flasche hinein ab und spült auch den Flaschenhals etwas mit destillirtem Wasser nach.

Man nimmt nun einen nicht zu schwachen, an den Enden etwas abgerundeten Glasstab und zerdrückt die auf dem Boden der Flasche liegenden, capillaren Theile des Kugelröhrchens, was sich leicht bewerkstelligen lässt, nimmt den Glasstab heraus, spritzt ihn in die Flasche ab und kann nun zum Titriren schreiten.

Das Zertrümmern der capillaren Theile mittelst des Glasstabes ist zwar nicht unumgänglich nöthig, weil das beim Titriren erforderliche Schütteln und Schwenken deren Inhalt auch mit der Titerflüssigkeit in Berührung bringt, doch erfolgt die Titrirung schneller und man ist sicher, dass keine Theile der Probesubstanz sich der Einwirkung der Titerflüssigkeit entziehen können.

Das Titriren durch den Flaschenhals geht ohne jede Schwierigkeit und die enge Oeffnung bietet auch gegen Verspritzen der zu titrirenden Lösung bedeutenden Schutz.

[1]) Es ist somit auch hier ein Entweichen von Anhydriddämpfen in dem kurzen Zeitraume, welcher zwischen dem Loslassen des Kugelröhrchens und dem Aufsetzen des Glasstöpsels vergeht, wie eine grosse Anzahl von Proben ergeben haben, nicht zu befürchten.

Die Differenzen in den nach dieser Weise ausgeführten Proben bewegen sich bei einigermaassen sorgfältigem Arbeiten innerhalb weniger Hundertstel Procente und betragen selbst bei sehr schnellem Arbeiten und bei geringerer Sorgfalt selten mehr als 0,15 %.

Muldenhütten, den 15. November 1897.

Bestimmung der Phosphorsäure durch Titration.

(Mittheilung aus der landwirthschaftlichen Versuchsstation Marburg.)

Von

Dr. A. Hebebrand, I. Assistent.

Von den bislang veröffentlichten Verfahren zur Bestimmung der Phosphorsäure durch Titration hat sich anscheinend noch keines bei uns eingebürgert. Die darauf bezüglichen Veröffentlichungen haben so wenig Beachtung gefunden, dass sie bei den seit mehreren Jahren gepflogenen eingehenden Verhandlungen des Verbandes deutscher Versuchsstationen, über die Bestimmung der Phosphorsäure in Düngemitteln nicht erwähnt und bei den gemeinschaftlichen Untersuchungen nicht mit inbegriffen wurden. Der Grund zu diesem ablehnenden Verhalten mag theils auf die den titrimetrischen Methoden anhaftenden Ungenauigkeiten zurückzuführen, theils in der Umständlichkeit und nicht allgemeinen Anwendbarkeit der Verfahren zu suchen sein.

Gelegentlich der Prüfung der Methode von Böttcher, welche durch Umgehung der Molybdänfällung einen wesentlichen Fortschritt in der Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure bedeutet, versuchte ich auch, das nach den verschiedenen Methoden erhaltene Ammonium-Magnesiumphosphat titrimetrisch zu bestimmen.

Zu diesem Behufe musste zunächst ein Mittel gefunden werden, das dem Niederschlage und dem Filter anhaftende freie Ammoniak zu entfernen. Auswaschen mit Salzlösungen führte nicht zum Ziele, indem die Filtrate in allen Fällen starke Reaction auf Phosphorsäure ergaben. Als sehr geeignet dagegen erwiesen sich Methyl- und Aethylalkohol, welche das Ammoniak schnell verdrängen und dabei nur eine sehr geringe Spur Phosporsäure aufnehmen.

In dem vom überschüssigen Ammoniak befreiten Ammonium-Magnesiumphosphat versuchte ich anfangs die Phosphorsäure durch Erhitzen mit verdünnter Natronlauge und Titration des in $^1/_5$ Normal-Salzsäure aufgefangenen Ammoniaks zu bestimmen. Die Versuche er-

gaben einige Male gute, meist aber bedeutend zu hohe Resultate. Ich vermuthe, dass eine Beimischung von Diammonium-Magnesiumphosphat, $(NH_4)_4 Mg P_2 O_8$, die Ursache dieses Misserfolges war.

Die Bildung dieses Salzes ist nach den Untersuchungen von Neubauer [1]) die Hauptfehlerquelle bei der gewichtsanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure. Die Prüfung des mit Alkohol ausgewaschenen Ammonium-Magnesiumphosphats auf den Ammoniakgehalt durch Destillation dürfte demnach zur Controle der Reinheit des Doppelsalzes sehr geeignet sein und Fingerzeige geben zur Auswahl der geeignetsten Verhältnisse bei dessen Fällung [2]). Da die Destillation nicht zum Ziele führte, so versuchte ich das mit Alkohol ausgewaschene Ammonium-Magnesiumphosphat direct zu titriren.

Als Lösungsmittel verwendete ich $^1/_5$ Normal-Salzsäure, als Indicator anfangs Cochenilletinctur und Lackmoid, später Carminsäure (Acidum carminicum Merck). Die Farbe der Lösungen der letzteren in Mineralsäuren ist leicht gelbbraun und geht beim geringsten Ueberschuss von Alkali in Violett über. Bei Anwendung von Phosphorsäure enthaltenden Lösungen ist der Farbenumschlag weniger scharf, ein geübtes Auge vermag den Uebergang von Gelbbraun in Violett aber leicht zu erkennen. Derselbe tritt bei reinen Phosphorsäure-Lösungen ein, wenn ein Atom Wasserstoff durch Metall ersetzt ist. In diesem Falle entsprechen also zwei Molecüle Natron einem Molecül $P_2 O_5$, während bei der Titration von salzsauren Lösungen des Ammonium-Magnesiumphosphats vier Molecüle Natron einem Molecül $P_2 O_5$ äquivalent sind.

Ueber die Anwendung der reinen Carminsäurelösung habe ich in der einschlägigen Litteratur nichts gefunden, dagegen ist Cochenille bereits vor längerer Zeit Rothholz- oder Carmintinctur von Stolba [3]) und Cochenille oder auch Methylorange von Schlickum und Joly [4]) zur Titration der Phosphorsäure benutzt worden. Stolba hat auch zuerst den Alkohol als ein geeignetes Mittel zum Auswaschen des Ammonium-Magnesiumphosphats erkannt. Die Methode dieses Forschers, die Phosphorsäure titrimetrisch zu bestimmen, zeigt mit der von mir ohne Kenntniss der im Jahre 1877 erschienenen Arbeit Stolba's

---

[1]) Diese Zeitschrift **34**, 362 (1894). Referat nach der Dissertation von Neubauer.

[2]) Darauf bezügliche Versuche sind im Gange.

[3]) Diese Zeitschrift **16**, 100 (1877) Ref. nach Sitzungsber. d. k. böhmischen Gesellschaft d. Wissenschaften 1876, H. 5.

[4]) Vergl. Salzer, diese Zeitschrift 1893, **32**, 535.

ausgearbeiteten im wesentlichen Uebereinstimmung. Segalle[1]) prüfte die Verwendbarkeit der Cochenilletinctur zur Bestimmung der Phosphorsäure, konnte aber weder unter einander noch mit der gewichtsanalytischen Bestimmung harmonirende Zahlen erhalten. Meine Versuche mit aus ganzer Cochenille durch Ausziehen mit Alkohol erhaltener Tinctur ergaben befriedigende Resultate. Bedeutend bessere Ergebnisse wurden aber mit Carminsäurelösung erzielt. Die letztere stellte ich her durch Lösen von 0,5 *g* reinster Carminsäure in 100 *cc* Alkohol.

Versuche mit reiner verdünnter Phosphorsäure ergaben folgende Resultate:

Gefundene P_2O_5-Menge in 5 *cc*.

Gewichtsanalytisch . . . . 0,1110 *g*

Titrimetrisch (direct mit $^1/_5$ Normal-Natron):
Verbrauchte Anzahl
cc $^1/_5$ Normal-Lauge.

1. 7,75
2. 7,75 $\Big\} \times \frac{P_2O_5}{2 . 5 . 1000}$ (= 0,0142) . . . = 0.1100 *g*

3. 7,70
4. 7,70
5. 7,70
6. 7,70 $\Big\} \times \frac{P_2O_5}{2 . 5 . 1000}$ (= 0,0142) . . . = 0,1093 *g*

Titrimetrisch nach vorangegangener Fällung als Ammonium-Magnesiumphosphat. Der ausgewaschene Niederschlag wurde in 20 *cc* $^1/_5$-Normal-Salzsäure gelöst und die Lösung mit $^1/_5$-Normal-Natron zurücktitrirt, wobei bei 3 Versuchen je 4,6 *cc* der letzteren verbraucht wurden.

1. 15,4
2. 15,4
3. 15,4 $\Big\} \times \frac{P_2O_5}{4 . 5 . 1000}$ (= 0,0071) . . . = 0,1093 *g*

Zur Bestimmung der Phosphorsäure in Düngemitteln verfährt man nach der Titrirmethode zweckmässig wie folgt:

Den nach den bekannten Methoden erhaltenen Niederschlag sammelt man auf einem gewöhnlichen Filter, bei welcher Operation es nicht nöthig ist, den an der Wandung des Becherglases fest anhaftenden Theil des Doppelsalzes auf das Filter zu bringen. Darauf spült man mit $2^1/_2$ procentigem Ammoniak genügend nach und setzt den Trichter auf einen Messcylinder oder auf sonst ein beliebiges mit einer Marke versehenes

---

[1]) Diese Zeitschrift **34**, 33 (1895).

Gefäss [1]). Nachdem man Becherglas und Filter dann mit etwa 30 *cc* Alkohol (von 96 %) nachgewaschen hat, nimmt man das Filter aus dem Trichter und spült mit Hülfe der Spritzflasche das noch alkoholfeuchte Doppelsalz in das Becherglas zurück, was leicht und verlustlos von statten geht. Auf Zusatz eines kleinen Ueberschusses von $^1/_5$ Normal-Salzsäure löst sich der Niederschlag schnell auf. Man gibt nun 5 bis 10 Tropfen der alkoholischen Carminsäurelösung hinzu und tröpfelt zu der lichten gelbbraunen Lösung so lange $^1/_5$ Normal-Natronlauge, bis die violette Farbe eben eintritt. Bei einiger Uebung ist dieser Punkt leicht zu treffen. Man titrirt am besten in einem sehr hellen Raume und unter Verwendung von weissem Glanzpapier als Unterlage. Es ist zweckmässig, die zu titrirende Flüssigkeit während des Zutröpfelns der Natronlauge fortwährend scharf im Auge zu behalten, um den Umschlag der Farbe besser wahrnehmen zu können.

Die Anzahl der zurücktitrirten Cubikcentimeter Lauge zieht man von der angewandten Menge Säure ab und multiplicirt die Differenz bei Anwendung von 1 *g* Substanz mit 0,71.

Nachstehend lasse ich eine Anzahl von Beleganalysen folgen, welche mit verschiedenem Material ausgeführt wurden.

1. Bestimmung der Gesammt-Phosphorsäure in Thomasmehlen.

No.	Gewichtsanalytisch: Das Aufschliessen geschah mit		Titrimetrisch: Das Aufschliessen geschah mit	
	Schwefelsäure	Salzsäure	Salzsäure	Schwefelsäure
1605	21,04 % P_2O_5	—	—	21,02 % P_2O_5
1609	17,50 „ „	—	—	17,64 „ „
1619	12,83 „ „	12,80 % P_2O_5	12,71 % P_2O_5	12,71 „ „
1620	11,99 „ „	11,70 „ „	11,78 „ „	11,86 „ „
1621	—	15,14 „ „	15,19 „ „	—
1633	20,92 „ „	—	—	20,98 „ „
1657	17,28 „ „ / 17,22 „ „	—	—	17,18 „ „
1658	16,90 „ „ / 16,93 „ „	—	—	16,90 „ „
1659	16,19 „ „ / 16,26 „ „	—	—	16,26 „ „

[1]) Vorzüglich eignen sich zu diesem Zwecke vierkantige Flaschen, an welchen man mit Lackstift die gewünschte Marke anbringt.

2. Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen.

No.	Gewichtsanalytisch nach der Citratmethode von Böttcher:	Gewichtsanalytisch nach der Molybdänmethode von Wagner:	Titrimetrisch nach vorangegangener Fällung nach Böttcher
1591	12,08 % P_2O_5	—	11,93 % P_2O_5
1594	14,44 „ „	—	14,13 „ „
1607	16,19 „ „	—	16,05 „ „
1608	15,85 „ „	—	15,76 „ „
1660	—	12,80 % P_2O_5	12,64 „ „
1683	10,50 „ „	10,56 „ „	10,44 „ „
1684	{ 13,95 „ „ 14,08 „ „	{ 14,02 „ „ 14,08 „ „	14,01 „ „

3. Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure in Superphosphaten.

No.	Gewichtsanalytisch nach der Citratmethode	Titrimetrisch nach vorangegangener Fällung als NH_4MgPO_4
1569	17,02 % P_2O_5	17,11 % P_2O_5
1577	9,95 „ „	10,08 „ „
1707	9,23 „ „	{ 9,18 „ „ 9,18 „ „
1731	9,75 „ „	{ 9,83 „ „ 9,83 „ „ 9,87 „ „

4. Bestimmung der Phosphorsäure in Knochenmehl.

No.		Gewichtsanalytisch nach der Citratmethode	Titrimetrisch nach vorangegangener Fällung als NH_4MgPO_4
1728	1. Lösung	28,08 % P_2O_5	27,90 % P_2O_5
	2. „	27,87 „ „	{ 27,90 „ „ 27,90 „ „

Die Mehrzahl der vorstehend wiedergegebenen gewichtsanalytischen Bestimmungen wurde von den Herren Dr. Seeliger und Dr. Simmich ausgeführt. Zu den Titrationen benutzte ich dieselben Lösungen der Phosphate, welche auch das Material zur gewichtsanalytischen Bestimmung geliefert hatten.

Die Vorzüge der Titrirmethode liegen auf der Hand. In erster Linie eignet sich diese Methode für Laboratorien, welche eine Gasleitung nicht besitzen, und in denen das Glühen der Niederschläge mit Hülfe von Spiritusbrennern eine zeitraubende Arbeit ist. Mit der Ausübung der Titrirmethode ist demnach eine bedeutende Ersparniss an Zeit, Heizmaterial und Platin verbunden. Es fallen ferner die theuren »quantitativen Filter« weg, da gewöhnliches Filtrirpapier ausreicht, welcher Umstand bei Laboratorien, welche nicht mit Gooch-Tiegeln arbeiten, immerhin in Betracht kommt.

Die Titration bietet aber noch in anderer Beziehung Vortheile. Die Aufschliessung der Thomasmehle geschieht jetzt wohl meist mit concentrirter Schwefelsäure, während die Anwendung der früher viel benutzten Salzsäure verpönt ist. Bei Ausübung der titrimetrischen Methode ist es gleichgültig, wie die Aufschliessung der Phosphate vor sich gegangen ist. Man könnte also in diesem Falle der viel bequemeren Anwendung der Salzsäure wieder den Vorzug geben.

Was die Genauigkeit der Resultate anbetrifft, so fallen bei der titrimetrischen Methode alle jene Fehler fort, welche bei der gewichtsanalytischen durch die dem Ammonium-Magnesiumphosphat anhaftenden Salze bedingt werden. Nach Neubauer[1]) ist, wie schon erwähnt, eine Hauptfehlerquelle bei der gewichtsanalytischen Methode die Bildung von Diammonium-Magnesiumphosphat, welches beim Glühen schliesslich in Metaphosphat und Phosphorpentoxyd übergeht, welches sich verflüchtigt. Wenn die hierdurch entstehenden Verluste, nach seiner Zeit von mir ausgeführten Versuchen, auch nicht so bedeutend sind, wie Neubauer angibt, so ist in der Bildung des erwähnten Salzes doch immerhin eine Fehlerquelle gegeben. Bei der Titration ist aber die Gegenwart von Diammonium-Magnesiumphosphat ohne Einfluss auf das Resultat, da es in diesem Falle einerlei ist, welches dreibasische Salz vorliegt.

---

1) A. a. O.

Die angeführten Vorzüge der titrimetrischen Methode lassen es wünschenswerth erscheinen, dass dieselbe von den Fachgenossen einer Prüfung unterzogen werde. Wäre der Farbenübergang bei der Titration ein sehr scharfer, dann würde die Methode sich wohl schnell einbürgern. Meines Erachtens aber ist der Uebergang für ein gutes Auge, sowie für den Geübten scharf genug, um genaue Resultate zu erzielen; eventuell kann man auch 2 *g* an Stelle von 1 *g* Substanz zur Fällung bringen, um den Fehler zu verkleinern.

Die Methode scheint mir besonders für die Laboratorien von Düngerfabriken und Versuchsstationen, in welchen täglich eine grössere Anzahl von Phosphorsäure-Bestimmungen auszuführen ist, empfehlenswerth zu sein.

Für freundliche Mittheilungen über die bei etwaiger Anwendung der Titrirmethode erhaltenen Resultate würde ich den Fachgenossen sehr dankbar sein.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium Fresenius zu Wiesbaden.

Bemerkungen zu einigen Veröffentlichungen über die Analyse der Süssweine.

Von

W. Fresenius.

Die Beschlüsse, welche die freie Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie auf ihrer 16. Versammlung in Landshut [1]) gefasst hat, dürften einen gewissen Abschluss der Süssweinfrage, sowohl in Bezug auf die Untersuchungsmethoden, als auch hinsichtlich der Beurtheilungsnormen, herbeigeführt haben, in dem Sinne, in welchem ich in meinen Beiträgen zur Kenntniss der Süd- und Süssweine [2]) auf S. 144 eine Klärung dieser Frage als wünschenswerth bezeichnet habe.

Unter diesen Umständen wirkte es befremdend, dass unmittelbar nach dem Bekanntwerden dieser Vereinbarungen eine Abhandlung von Ed. von Raumer [3]), Erfahrungen auf dem Gebiete der Süssweinanalyse,

---

1) Vergl. diese Zeitschrift 37, 199.

2) Diese Zeitschrift 36, 102.

3) Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel etc. 1898, S. 49.

veröffentlicht wurde, welche bei den mit den Verhältnissen weniger Vertrauten den Eindruck hervorzurufen geeignet ist, dass dieses Gebiet vollkommen im Argen liege und selbst hinsichtlich der einfachsten Grundlagen desselben noch so gut wie nichts feststehe.

Diese Darlegungen sind also, wenn ihnen nicht widersprochen wird, geeignet, eine vollkommen unrichtige Auffassung zu verbreiten und die sachliche Würdigung der Ergebnisse in Frage zu stellen, welche durch die planmässige Bearbeitung des Gebietes durch die Commission der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie erzielt wurden.

Dies veranlasst mich, die Abhandlung in Nachstehendem etwas specieller zu besprechen.

Der Autor beginnt mit folgenden Worten:

»Die Süssweinanalyse ist wie die Beurtheilung der Süssweine ein besonderes Schmerzenskind des Nahrungsmittelchemikers, wegen des ständigen Wechsels in ihren Einzelheiten. Bald wird der Extract direct bald indirect bestimmt, bald wird diese bald jene Extracttabelle in Vorschlag gebracht. Diese Anleitung berechnet den Zucker als Dextrose, jene als Invertzucker und schliesslich wird Dextrose und Lävulose gesondert bestimmt. Wer alle diese Wandlungen mit durchgemacht hat, dürfte sehnlichst eine einheitliche Analysenmethode wünschen. Noch besser wäre es allerdings, wenn die Liberalität der Beurtheilung der Süssweine sich noch um einen Mikromillimeter nach links verschieben würde, so dass eine Untersuchung auf Arsen und andere stark wirkende Gifte für genügend erachtet und somit die Untersuchung wie die Beurtheilung vereinfacht würde.«

Dieser scheinbar vernichtenden Kritik des augenblicklichen Standes der Dinge gegenüber möchte ich darauf hinweisen, dass man mit demselben Rechte sich in Bezug auf fast alle Nahrungs- oder Genussmittel, über deren Untersuchung mehrfach gearbeitet worden ist, genau eben so abfällig äussern könnte. Denn es hat, um nur einige Beispiele zu nennen, bei Milch, Butter, Schweineschmalz, Fleischextract etc. innerhalb des gleichen Zeitraumes, auf den sich die Aeusserungen von Raumer's beziehen, mindestens ein eben so grosser Wechsel der Untersuchungsmethoden und Beurtheilungsnormen stattgefunden.

Ein derartiger Wechsel ist nun aber keineswegs ein Zeichen für eine herrschende Verwirrung, sondern beweist nur, dass auf dem betreffenden Gebiete gearbeitet wird und dass Fortschritte gemacht werden.

Wenn im Uebrigen schon im Jahre 1886 gelegentlich des List'schen Vortrags über Süssweine — von welchem an überhaupt erst von einer Süssweinanalyse im heutigen Sinne gesprochen werden kann — alle, welche zu dieser Frage das Wort ergriffen, einstimmig der Ansicht waren, dass die Extractbestimmung auf indirectem Wege den Vorzug verdiene, und wenn, so viel mir bekannt ist, seit jener Zeit von keiner Seite vorgeschlagen wurde, die directe Methode anzunehmen, so kann doch hinsichtlich dieses Punktes nicht von einem steten Wechsel gesprochen werden. Und ähnlich liegt es bei der Zuckerbestimmung. Es sind deswegen die Eingangsworte des Autors durchaus nicht zutreffend.

Sie sind aber auch in Bezug auf den dringenden Wunsch nach einer einheitlichen Untersuchungsmethode ganz unverständlich, wenn man sich vergegenwärtigt, dass im Jahre 1896 die amtliche Anweisung zur Untersuchung des Weines erlassen worden ist, und dass in Landshut über die bei den Süssweinen speciell zu berücksichtigenden Punkte nähere Vereinbarungen getroffen worden sind, die eigentlich nur in einem Punkte eine Abweichung von der amtlichen Anweisung zeigen.

Wenn solche amtliche Vorschriften und Vereinbarungen nicht genügen, dann würde allerdings nur noch »die Verschiebung um einen Mikromillimeter nach links« übrig bleiben.

Bei dem experimentellen Theil seiner Arbeit, zu dem ich mich jetzt wende, hat von Raumer den an und für sich ja entschieden lobenswerthen Versuch gemacht, sich hinsichtlich der wesentlichen Punkte der Süssweinanalyse auf Grund der eigenen Erfahrung ein Urtheil zu bilden.

Er hat aber dabei die bisherigen Arbeiten theilweise etwas zu wenig berücksichtigt und sich deshalb mehrfach bemüht, Fragen zu entscheiden, hinsichtlich deren bereits völlige Klarheit herrscht.

So hat sich der Autor zunächst auch seinerseits von der Unzulänglichkeit der directen Extractbestimmungsmethode überzeugt und somit die allgemeine Erfahrung durchaus bestätigt.

Die von dem Verfasser gegebene Erklärung, warum die directe Methode unrichtige Werthe liefert, indem er annimmt die Fehler seien im Wesentlichen auf Glycerinverluste beim Eindampfen stark verdünnten Weines zurückzuführen, kann ich jedoch nicht für zutreffend ansehen, denn einerseits steht die Annahme, dass beim Eindampfen verdünnter Glycerinlösungen nennenswerthe Glycerinverluste einträten, im Widerspruch mit

den Beobachtungen Hehner's[1]) und andererseits haben Halenke und Möslinger bei der Publication ihrer Most extracttabelle darauf hingewiesen, dass ein Eindampfen des Mostes (der doch frei von Glycerin ist) bei höherer Temperatur ganz ausgeschlossen sei, weil eine mit Substanzverlust (namentlich Lävulosezerstörung) verbundene Röstung einträte.[2])

von Raumer stellte ferner Versuche darüber an, ob sich das zuckerfreie Extract durch Vergährung unter Zusatz von Hefe bestimmen lasse. Er erhielt dabei ganz unrichtige Werthe, theils in Folge des von ihm vorausgesehenen Umstandes, dass sich bei der Gährung mehr Glycerin bildete, theils natürlich auch deshalb, weil bei der Gährung Extractivstoffe zur Ernährung der Hefe verbraucht werden. Wenn viel Hefe angewandt wird, können umgekehrt von dem Wein Hefebestandtheile gelöst werden. Auch aus diesen Gründen muss man mit dem Autor übereinstimmen, dass der Weg, das zuckerfreie Extract durch Vergährung zu ermitteln, völlig ungangbar ist.

Hinsichtlich der Phosphorsäurebestimmung hat von Raumer eine Reihe vergleichender Versuche angestellt über die Methode von F. Glaser und K. Mühle[3]), die directe Bestimmung der Phosphorsäure in der Asche, und über die Bestimmung nach der Vergährung des Zuckers. Leider hat der Verfasser aber die letztere Methode, welche ich seinerzeit vorgeschlagen,[4]) und die Barth neuerdings empfohlen hat,[5]) in einer Weise zur Anwendung gebracht, die er selbst als nicht einwandfrei bezeichnet. Während bisher stets diese Methode so angewandt wurde, dass man den entgeisteten Wein mit einer Spur Hefe versetzte und dann nach Vergährung der Hauptmenge des Zuckers die ganze Flüssigkeit inclusive der gebildeten Hefe eindampfte (jetzt ganz allgemein unter Zusatz von Soda und Salpeter) und veraschte, versetzt von Raumer mit einem Ueberschuss von Hefe, bringt nach der Gährung

---

1) Vergl. diese Zeitschrift **27**, 523. Der von dem Autor angezogene, seiner Zeit von Kayser gemachte Vorschlag, das Glycerin zu corrigiren, ist längst ganz allgemein verlassen.

2) Diese Thatsache hat auch Barth in seinem Landshuter Referat nochmals hervorgehoben. (Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **4**, 289.)

3) Vergleiche auch diese Zeitschrift **37**, 188.

4) Diese Zeitschrift **28**, 67. Diese Arbeit hat der Verfasser jedenfalls nicht eingesehen, ehe er seine Versuche ausführte.

5) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **4**, 289.

auf ein bestimmtes Volumen, filtrirt, dampft einen aliquoten Theil ein und verascht. In der Asche bestimmt er die Phosphorsäure. Da man so unrichtige Resultate erhalten muss, können die von Raumer'schen Werthe natürlich nicht zur Beurtheilung der Vergährungsmethode herangezogen werden. Ich will aber doch die Meinung von Raumer's nicht unwidersprochen lassen, dass die Vergährung mit einer Spur Hefe sich wochenlang hinziehe. Bei den hunderten von Bestimmungen, die im hiesigen Laboratorium nach dieser Methode ausgeführt wurden, haben wir immer nach Zusatz einer stecknadelkopfgrossen Menge Hefe nur etwa 3 Tage gähren lassen.

Im Uebrigen kann man natürlich auch ohne Vergährung direct mit kohlensaurem Natron und Salpeter eindampfen und veraschen, man erhält dabei auch richtige Werthe. Wer aber einmal beide Methoden neben einander durchgeführt hat, der wird wohl nicht im Zweifel darüber sein, dass bei einem einigermaassen stark zuckerhaltigen Wein die Vergährungsmethode bei weitem bequemer ist.

Nach der ganzen Art der Darstellung scheint es übrigens, als seien die »direct in der Asche ausgeführten« von Raumer'schen Bestimmungen auch nicht in der durch Veraschen unter Zusatz von Soda und Salpeter erhaltenen Masse, sondern unter Anwendung der ohne Zusatz hergestellten Asche durchgeführt worden.

Solche Bestimmungen können unter Umständen ja richtig werden, es liegt aber nach den Erfahrungen von mir, Barth und vielen Anderen stets die Gefahr nahe, dass Verluste eintreten.

Wenn nun die vergleichenden Bestimmungen von Raumer's hinsichtlich dieser und der Methode von Glaser und Mühle bei letzterer stets geringere Werthe ergaben, so ist, selbst wenn die »direct in der Asche« erhaltenen Zahlen nicht zu niedrig sind, die Methode von Glaser und Mühle danach als zur Süssweinanalyse nicht geeignet anzusehen[1]), denn im Gegensatz zu von Raumer kann ich einen durchschnittlichen Fehler von 3—6 *mg* in 100 *cc* bei der Phosphorsäurebestimmung nicht als belanglos ansehen.[2])

Fasst man die Mittheilungen des Autors zusammen, so lässt sich daraus wohl entnehmen wie hinsichtlich einiger Punkte der Süsswein-

---

[1]) Ich kann auf Grund eines im hiesigen Laboratorium gemachten Versuches nicht zu einem so ungünstigen Urtheil gelangen, doch ist meine Erfahrung über die Methode noch keine hinreichende.

[2]) Vergl. hierzu diese Zeitschrift **37**, 189.

analyse nicht verfahren werden darf, sie haben aber nicht in einem einzigen Punkte dargethan, dass etwa die nunmehr vereinbarte Untersuchungsmethode unzureichend ist.

Wenn ich im Anschluss an die von Raumer'sche Abhandlung nun noch auf zwei andere Veröffentlichungen hier kurz eingehe, so geschieht dies nur, weil ich in meinen Beiträgen zur Kenntniss der Süd- und Süssweine ausgesprochen habe,[1]) es sei erwünscht, wenn gelegentlich der Regelung der Süssweinfrage auch die Vorschläge dieser beiden Abhandlungen besprochen würden und weil dies bei der Commissionsberathung schliesslich doch unthunlich war. Es sind dies die Arbeiten von Elsner und Pinette.

Die Elsner'sche Abhandlung[2]) behandelt zunächst die Untersuchung von Süssweinen, speciell im Hinblick auf die Ausführung solcher Analysen in Apotheken. Die Veröffentlichung liegt vor dem Erlass der amtlichen Anweisung zur Weinuntersuchung, so dass schon auf Grund der letzteren eine Anzahl abweichender Vorschläge Elsner's als unzulässig erscheint. Ich möchte aber trotzdem principiell hervorheben, dass es gerade bei der Süssweinanalyse durchaus fehlerhaft ist, sich abgekürzter oder annähernder Methoden zu bedienen, denn mit ungefähren Zahlen lässt sich bei der Beurtheilung überhaupt nichts anfangen.

Hinsichtlich der einzelnen Vorschläge bemerke ich Folgendes:

Zur Extractbestimmung ermittelt Elsner das specifische Gewicht des entgeisteten Weines, indem er den Alkoholdestillationsrückstand auf das ursprüngliche Volumen auffüllt. Ich rathe dies nur als Controle auszuführen und den definitiven Werth aus dem specifischen Gewicht des Weines und dem des Destillates zu berechnen, wie es auch die amtliche Anweisung vorschreibt.[3])

Dass an Stelle der von Elsner empfohlenen Brix'schen Rohrzuckertabelle die Halenke-Möslinger'sche treten muss, ergibt sich aus den Landshuter Beschlüssen, respective dem Barth'schen Referat.[4])

[1]) Diese Zeitschrift **36**, 144.

[2]) Pharm. Centralhalle **36**, 324.

[3]) Vergl. zur Begründung diese Zeitschrift **36**, 116.

[4]) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **4**, 282; vergl. diese Zeitschrift **37**, 199.

Ebenso kann ich auf diese eben citirte Stelle verweisen, wenn ich dem Ausspruche Elsner's, dass eine Glycerinbestimmung ohne jeden Werth sei, auf's Entschiedenste widerspreche. Gerade bei den Ungarweinen, die doch Elsner offenbar in erster Linie in's Auge fasst, ist die Glycerinbestimmung von wesentlicher Bedeutung.[1])

Die von dem Verfasser vorgesehene Titration der Säure unter Benutzung von Phenolphtaleïn wird sich bei irgend dunkel gefärbten Weinen nicht durchführen lassen, so dass allgemein die Tüpfelmethode mit neutralem Lackmuspapier, respective Azolitminpapier, anzuwenden ist.

Zu den Bemerkungen Elsner's über die Zuckerbestimmung sei ausser dem selbstverständlichen Hinweis, dass die Berechnung nunmehr als Invertzucker auszuführen ist, nur hervorgehoben, dass eine Ungenauigkeit von einem Procent völlig unzulässig ist.

Die indirecte, oder wie Elsner sagt, negative Zuckerbestimmung durch Vergährung, wobei der Zucker aus der Differenz des Extractes vor und nach der Gährung ermittelt wird, muss zu so falschen Werthen führen, dass sie als völlig werthlos zu bezeichnen ist. Man kommt weit einfacher zu einem mindestens eben so annähernden Werthe, wenn man vom Gesammtextract eine constante Zahl für zuckerfreies Extract (etwa 3 *g* pro 100 *cc*) abzieht. Doch verwahre ich mich ausdrücklich dagegen, etwa dies als eine brauchbare Methode empfehlen zu wollen.

Die Aschenbestimmung ohne Ausziehen mit Wasser, wie sie der Verfasser empfiehlt, hat schon bei gewöhnlichen Weinen, in viel höherem Maasse aber bei Süssweinen, ihre erheblichen Bedenken. Namentlich dann aber, wenn man in der Asche direct die Phosphorsäure bestimmen will, ist diese Arbeitsweise ganz zu verwerfen.

Dass ich trotzdem auch bei einer anderen Art des Veraschens eine abgekürzte Phosphorsäurebestimmung, speciell die Titrirung mit Uranlösung[2]) nicht für empfehlenswerth halte, braucht nach dem oben (S. 227) Ausgeführten kaum betont zu werden. Ebenso bezieht sich das oben über die Vergährung vor der Phosphorsäurebestimmung Gesagte auch auf die Ausführungen Elsners, welcher offenbar gleichfalls der Meinung ist, dass man erhebliche Hefemengen zusetzen müsse.

---

[1]) Vergl. hierzu auch diese Zeitschrift **28**, 69.

[2]) Auch von Raumer wendet sich in der oben besprochenen Arbeit mit Recht gegen die Titration der Phosphorsäure.

In seinen Ausführungen über die Beurtheilung der Süssweine wendet sich Elsner namentlich gegen die Forderung eines hohen Gehaltes an zuckerfreiem Extract.

Von den angeführten Argumenten ist das gegen jede derartige Grenzzahl immer anwendbare, dass auch die Erreichung der Grenze kein Beweis für die Reinheit des Weines sei, zweifellos richtig, nur ist es in allen den Fällen, in welchen die Grenzwerthe nicht erreicht werden, ganz belanglos.

Wenn weiter speciell hervorgehoben wird, dass in ganz reinen, süssen Ungarweinen die geforderten Grenzwerthe im zuckerfreien Extract nicht erreicht würden, und Elsner sich dabei auf die Analysen von Preyss bezieht, so muss ich dem gegenüber darauf hinweisen, dass diese Analysen aus einer Zeit stammen, in welcher man noch keine exacten Extract- und Zuckerbestimmungen im heutigen Sinne ausführen konnte. [1])

Im Uebrigen darf man bei der ganzen Angelegenheit, zum Beispiel auch bei der Beurtheilung der angeführten Liebermann'schen Analysen nie vergessen, dass sich die Grenzwerthe normaler Weise auf Weine mit 20 % Zucker beziehen [2]), und man bei der Forderung eines bestimmten Restes an zuckerfreiem Extract die Concentration mit berücksichtigen muss.

Schliesslich ist auch darauf kein Gewicht zu legen, dass Elsner anführt, nur etwa 4 % der im Handel befindlichen Ungarsüssweine genügten dieser Anforderung und bei den dafür angelegten Preisen könne auch nichts anderes erwartet werden, denn aus dem Schlusssatz der Abhandlung geht hervor, dass Elsner selbst annimmt, die grosse Mehrheit solcher Weine sei mit Hülfe eines Zuckerzusatzes hergestellt. Die in Landshut aufgestellten Beurtheilungsnormen stellen nun ja keineswegs die gezuckerten Ungarweine (eine entsprechende Bezeichnung vorausgesetzt) als zu beanstandende, sondern nur als von den concentrirten verschiedene hin, so dass in dieser Beziehung der Gegensatz Elsner's nunmehr nicht mehr begründet erscheint.

Die Abhandlung von Pinette [3]) ist schon vor meinem Aschaffenburger Vortrage [4]) geschrieben, sie enthält hinsichtlich der Methode

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **36**, 114.
[2]) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **1**, 451. Diese Zeitschrift **36**, 113. Forschungsberichte über Lebensmittel etc. 1897, S. 295.
[3]) Zeitschrift f. angew. Chemie **1894**, S. 433.
[4]) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **1**, 449.

der Ausführung der Bestimmungen nichts, sondern nur Vorschläge zu Beurtheilungsnormen auf Grund einer Reihe von Analysen.

Die Tendenz des Verfassers, möglichst einheitliche Normen zu schaffen, musste ihn zu verhältnissmässig niedrigen Werthen führen, sie ist dem in Landshut angenommenen Grundsatz der möglichst individualisirenden Beurtheilung gerade entgegengesetzt und es konnten demgemäss die Pinette'schen Normen bei den neuen Vereinbarungen nicht berücksichtigt werden. Es hat unter diesen Umständen keinen Zweck, auf die Einzelheiten der Vorschläge einzugehen, gegen welche im Uebrigen die gleichen Einwände zu erheben wären wie gegen die Vorschläge des Vereins der Schweizer analytischen Chemiker.[1])

Hinsichtlich der von Pinette mitgetheilten Analysen ist zu bedauern, dass die Zucker- und Gesammtextractgehalte nicht mitgetheilt sind, so dass man sich von dem Gesammtcharakter der Weine kein Bild machen kann.

Aus vorstehenden Darlegungen ergeben sich die Gründe, weshalb die beiden zuletzt besprochenen Arbeiten auf die der Landshuter Versammlung vorgelegten Beschlüsse der Commission einen bestimmenden Einfluss nicht ausüben konnten.

Die chemische Zusammensetzung des Champagners.

Von

Dr. L. Grünhut.

Bei Gelegenheit einer Besprechung meiner vor Kurzem erschienenen »Chemie des Weines« äussert P. Kulisch[2]) Ansichten über die chemische Zusammensetzung des Champagners, die von den meinigen wesentlich abweichen. Ich hatte in der eben genannten Schrift die folgende Charakteristik gegeben:

»Die Champagner aus renommirten Fabriken stellen sich durch die sorgfältige Auswahl des Traubenmaterials, aus dem sie hergestellt werden, und durch die peinliche Kellerbehandlung durchweg als Quali-

---

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **36**, 146 (1897) und Forschungsberichte über Lebensmittel etc. 1897, S. 293.

[2]) Mittheilungen über Weinbau und Kellerwirthschaft **9**, 11 (1897).

tätsweine dar. Sie tragen jedoch in rein chemischer Beziehung durchaus nicht den Charakter von solchen. Die chemische Analyse des Champagners gibt, abgesehen vom Zuckergehalt, in mancher Beziehung das Bild eines durch Gallisiren übermässig gestreckten Weines. Der Alkoholgehalt beträgt etwa 9 bis 11 *g* in 100 *cc* und das Glycerin-Alkohol-Verhältniss ist normal, wenn der Liqueur aus Wein bereitet, dagegen zu niedrig, wenn hierzu Cognac verwendet wurde. Das Extract ist — nach Abzug des Zuckers — meist nicht sehr hoch; die Mineralstoffe sind geradezu niedrig, ihre Menge geht häufig bis 0,12 *g*, ja in einzelnen Fällen sogar bis zu 0,11 *g* in 100 *cc* herunter. Es scheint hiernach bei der Herstellung der Cuvée oft eine merkliche Verlängerung des Weines vorgenommen zu werden.

Ein guter Schaumwein verdankt also seine vortrefflichen Eigenschaften durchaus nicht der quantitativen Beschaffenheit des Weines, der ihm zu Grunde liegt, sondern ausschliesslich seiner Bereitungsweise, insbesondere den eigenartigen Verhältnissen, unter denen sich der Ausbau in der Flasche vollzieht.«

Namentlich der letzte Satz forderte Kulisch's Widerspruch heraus. Er liesse sich geradezu umkehren, meint er. »Auch beim Schaumwein werden Charakter und Güte in erster Linie durch das verwendete Rohmaterial bedingt.« Kulisch übersieht hier, dass ich ausdrücklich nur von der quantitativen Beschaffenheit des Weines gesprochen habe, den Anforderungen an die Qualität des Rohmaterials aber im ersten der eben wiedergegebenen Sätze gerecht wurde. Die Differenz unserer Anschauungen bezieht sich auf die quantitative Veränderung, welche dieses Rohmaterial erfährt, indem ich behauptete, die Schaumweine würden oft aus verlängerten, zum Theil sogar aus übermässig gestreckten Weinen bereitet, während Kulisch das nicht zugibt. Die Frage scheint mir in wissenschaftlicher und praktischer Hinsicht hinreichendes Interesse für eine nähere Erörterung an dieser Stelle zu besitzen.

Diese Erörterung soll sich auf eine Reihe neuer Analysen stützen; sie muss aber natürlich auch die früher veröffentlichten berücksichtigen, sofern dieselben nicht allzu unvollständig sind. Bei der Benutzung dieses älteren Materials ergibt sich eine Schwierigkeit. Entsprechen schon die Extractbestimmungen in den älteren Analysen trockener Weine durchaus nicht den heutigen Anforderungen, so gilt das in noch viel

höherem Maasse von solchen der Weine mit erheblichem Zuckergehalt. Man ist heute zu der Ueberzeugung gelangt, dass bei derartigen Producten nur auf indirectem Wege, das heisst durch Berechnung aus dem specifischen Gewicht des Weines und aus seinem Alkoholgehalt, richtige Werthe erhalten werden können. Diese Ueberzeugung hat auch in der amtlichen Anweisung zur chemischen Untersuchung des Weines entsprechenden Ausdruck gefunden. Bei den in der folgenden Tabelle I abgedruckten älteren Analysen ist daher — so weit es nöthig oder angängig war — an Stelle des von dem betreffenden Autor bestimmten Extractwerthes ein in der eben erwähnten Weise neu berechneter eingesetzt worden. Bei dieser Berechnung wurde jedoch nicht die Extracttabelle der amtlichen Anweisung benutzt, sondern diejenige von Halenke und Möslinger, weil sie — wie namentlich Barth[1]) zeigte — wesentlich richtigere Werthe liefert. Ich will jedoch nicht verfehlen, ausdrücklich darauf hinzuweisen, dass die so ermittelten Werthe für Gesammt-Extract — und mithin auch für zuckerfreies Extract, Extractrest etc. — höher sind, als die nach der amtlichen Tabelle berechneten. In den Fällen, in welchen die neu berechneten Zahlen wesentlich von denjenigen abweichen, welche von den betreffenden Autoren gewichtsanalytisch ermittelt wurden, oder welche den direct bestimmten specifischen Gewichten des entgeisteten Weines entsprechen, sind sie durch kleinere Schrift kenntlich gemacht.

Die Zuckerbestimmungen erforderten ebenfalls in den meisten Fällen eine Neuberechnung. Die Originalzahlen sind, altem Brauche folgend, fast durchweg als Traubenzucker berechnet, während man jetzt die Analysen auf Invertzucker ausrechnet. Man trifft mit dieser neueren Berechnungsweise namentlich bei Champagner die Wahrheit sehr genau, weil der Zucker desselben erst nach beendigter Vergährung in Form von Rohrzucker zugesetzt und während der Lagerung thatsächlich in Invertzucker umgewandelt wurde.

Die Tabelle I enthält die so umgerechneten Analysen. Ich gebe im Folgenden noch kurz Rechenschaft über alle Umrechnungen, die ich vorgenommen habe.

---

[1]) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **4**, 282 (1897); auch diese **Zeitschrift 37**, 199 (1898).

Ta-

Lfde. Nummer	Bezeichnung	Specifisches Gewicht bei 15° C.	Polarisation 200 *mm*-Schicht (Grade Wild)	100 *cc* Champagner				
				Alkohol	Extract	Mineralstoffe	Freie Säuren ber. als Weinsäure	Flücht. Säuren ber. als Essigsäure
1.	Champagner (1874) . . .	1,0443	—	9,51	15,78	**0,184**	0,608	—
2.	Veuve Cliquot-Ponsardin, Reims . . .	1,0565	—3,72°	10,2	19,22	**0,12**	0,6	—
3.	Louis Röderer, Reims. Carte blanche	1,0572	—6,33°	9,5	19,14	**0,12**	0,7	—
4.	Pierre Chevrier, Chateau de Fagnières près Reims Carte d'or	1,0331	—	9,27	12,71	**0,13**	0,57	—
5.	Laurent Perrier & Co., Bouzy bei Reims. Grand vin sans sucre	0,9907	± 0	11,15	2,228	**0,181**	0,791	0,034
	Söhnlein & Co., Schierstein							
6.	Rheingold	1,0600	—6°	9,6	19,94	**0,11**	0,68	—
7.	Schloss Vollrads . . .	1,0360	—6,16°	10,0	13,74	0,15	0,72	—
8.	Söhnlein & Co.	1,0445	—4,66°	9,9	15,94	0,15	0,69	—
9.	Rheinauer (roth) . . .	1,0244	—1,5°	10,5	10,87	0,21	0,46	—
	Matheus Müller, Eltville							
10.	Mouss. Rheinwein . . .	1,0392	—4°	10,35	14,71	0,15	0,72	—
11.	„ Johannisberger .	1,0343	—3,42°	10,85	13,61	0,21	0,7	—
12.	„ Scharzberger . .	1,0363	—3,66°	9,7	13,71	**0,14**	0,66	—
13.	„ Assmannshäuser (roth)	1,0323	—3,33°	10,1	12,79	0,23	0,46	—
14.	Champagne	1,0477	—5,66°	10,35	16,95	0,17	0,68	—
	Ewald & Co., Rüdesheim							
15.	Kaisersekt	1,0436	—5,33°	9,8	15,66	0,15	0,64	—
16.	Sparkling Hock	1,0215	—2,66°	10,2	10,01	**0,14**	0,59	—
17.	Sparkling Moselle . . .	1,0124	—2,36°	10,75	7,80	**0,13**	0,52	—
	A. Burghardt, Deidesheim							
18.	Carte d'or	1,0447	—1,52°	8,73	15,55	0,17	0,61	—
19.	Monopol	1,0280	—1,16°	8,44	11,06	**0,13**	0,59	—
20.	Fleur de Sillery . . .	1,0190	—0,87°	8,29	8,64	**0,13**	0,56	—
21.	Rheinwein-Mousseux . . .	1,0374	—	9,80	14,02	0,171	0,588	—
22.	Ohne nähere Bezeichnung	—	—	8,87	11,96	0,18	0,67	—
23.	Ohne nähere Bezeichnung	—	—	9,07	16,32	0,15	0,74	—
24.	Ohne nähere Bezeichnung	—	—	9,48	9,57	0,17	0,75	—

belle I.

enthalten Gramme							Auf 100 g Alkohol kommen Glycerin	Analytiker.
Nichtfl. Säuren ber. als Weinsäure	Glycerin	Zucker ber. als Invertzucker	Kohlensäure	Zuckerfreies Extract	Zuckerfreies Extract minus freie Säuren	Zuckerfreies Extract minus (freie Säuren + Mineralstoffe + Glycerin)	g	
—	0,08	—	—	—	—	—	0,84	G. Laube u. B. Aldendorff.
—	1,13	17,31	0,514	2,01	1,41	**0,16**	11,08	C. Schmitt.
—	0,97	18,28	1,514	0,96	0,26	—	10,21	C. Schmitt.
—	0,24	11,60	0,66	**1,21**	**0,63**	**0,26**	2,59	M. u. A. Jolles.
0,752	0.77	0,183	0,917	2,145	1,354	**0,45**	6,91	M. u. A. Jolles.
—	0,89	17,64	0,432	2,40	1,72	0,72	9,27	C. Schmitt.
—	0,79	11,62	0,413	2,22	1,50	0,56	7,90	C. Schmitt.
—	0,85	13,49	0,405	2,55	1,86	0,86	8,59	C. Schmitt.
—	0,81	8,51	0,447	2,46	2,00	0,98	7,71	C. Schmitt.
—	0,84	12,35	0,521	2,46	1,74	0,75	8,12	C. Schmitt.
—	1,06	11,41	0,578	2,30	1,60	**0,33**	9,77	C. Schmitt.
—	0,74	11,12	0,470	2,69	2,03	1,15	7,63	C. Schmitt.
—	0,78	10,87	0,492	2,02	1,56	0,55	7,82	C. Schmitt.
—	0,85	14.28	0,580	2,77	2,09	1,07	8,21	C. Schmitt.
—	0,77	13,24	0,462	2,52	1,88	0,96	7,88	C. Schmitt.
—	0,81	7,90	0,507	2,21	1,62	0,67	7,94	C. Schmitt.
—	0,8	5,53	0,727	2,37	1,85	0.92	7,44	C. Schmitt.
—	0,22	13,51	0,845	2,14	1,53	1,14	2,52	H. Weigmann und W. Kisch.
—	0,24	9,03	0,922	2,13	1,54	1,17	2,84	H. Weigmann und W. Kisch.
—	0,29	6,77	0,882	1,97	1.41	0,99	3,50	H. Weigmann und W. Kisch.
—	0,06	9,39	—	4,73	3,14	2.91	0,61	G. Laube u. B. Aldendorff.
—	—	10,40	0.73	**1,66**	**0,99**	—	—	H. Abel.
—	—	14,05	0,53	2,37	1,63	—	—	H. Abel.
—	—	8,32	0,52	**1,35**	**0,60**	—	—	H. Abel.

Analysen von G. Laube und B. Aldendorff[1]. Die Extracte sind neu berechnet. Der Zuckergehalt von No. 21 ist im Verhältniss der Soxhlet'schen Reductionsfactoren für Traubenzucker und Invertzucker, das heisst im Verhältniss 100 : 104 umgerechnet.

Analysen von C. Schmitt[2], ausgeführt nach den sogenannten »Protokollen rheinischer Chemiker«.[3] Die Extracte sind neu berechnet. Die Zuckerbestimmung erfolgte mit Fehling'scher oder Knapp'scher Lösung. Der Fehling'sche Factor ist 0,25, der Soxhlet'sche für Invertzucker 0,2470; die Umrechnung erfolgte daher nach diesem Verhältniss. Die mitgetheilten Werthe für den Zuckergehalt sind in Folge dessen etwas niedriger als die im Original angegebenen. Bei Analyse No. 11 gibt das Original 1,55 *g* Zucker in 100 *cc* an. Da hier offenbar ein Druckfehler vorliegt, habe ich für die Neuberechnung angenommen, dass die betreffende Zahl 11,55 heissen sollte. Die Unsicherheit dieses Werthes ist durch kleinere Schrift markirt.

Analysen von H. Weigmann und W. Kisch[4], ausgeführt nach den Methoden der Sachverständigen-Commission von 1884. Die Originalzahlen sind sämmtlich in Gewichtsprocenten angegeben; sie wurden auf Gramme in 100 *cc* umgerechnet. Ausserdem sind die Extracte neu berechnet und die Traubenzuckerbestimmungen im Verhältniss von 100 : 104 auf Invertzucker umgerechnet.

Analysen von H. Abel[5], ausgeführt nach den Methoden der Sachverständigen-Commission von 1884. Da specifische Gewichte nicht angegeben sind, war eine Neuberechnung der Extracte unmöglich. Es wurden daher die Originalzahlen eingesetzt, jedoch durch kleine Schrift als unsicher bezeichnet. Die Zuckerbestimmungen sind im Verhältniss 100 : 104 umgerechnet.

Analysen von M. und A. Jolles.[6] Bei No. 4 ist der Alkoholgehalt aus Volumprocenten auf Gramme in 100 *cc* umgerechnet und der Extractgehalt neu berechnet. No. 5 ist unverändert abgedruckt.

---

1) Oenologischer Jahresbericht **3**, 128 (1880).

2) Repertorium d. analyt. Chemie **3**, 84 (1883).

3) Repertorium d. analyt. Chemie **2**, 308 (1882).

4) J. König, Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel, 3. Aufl. **1**, 971 (1889).

5) Repertorium d. analyt. Chemie **7**, 390 (1897).

6) Chemiker-Zeitung **19**, 428 (1895) und **21**, 353 (1897).

Im Anschluss an die vorstehende Tabelle theile ich nunmehr in Tabelle II eine Reihe bisher noch nicht veröffentlichter Analysen mit. Dieselben beziehen sich durchweg auf »Vins bruts,« wie man sie zur Zeit — einer eben herrschenden Geschmacksrichtung des Publikums entgegenkommend — seitens zahlreicher Firmen in grösserem Umfange als zuvor in den Handel bringt. Die Analysen entstammen sämmtlich dem hiesigen Laboratorium; No. 25 bis 27 wurden mir von Herrn Dr. W. Fresenius freundlichst mitgetheilt und zur Publication überlassen; No. 28 bis 38 sind von mir analysirt. Sämmtliche Analysen wurden in den letzten 3 Jahren durchgeführt und zwar nach denselben Methoden, welche in die amtliche Anweisung aufgenommen sind. Nur bei No. 35 und 36 wurde die Inversion nach der sogenannten Zollvorschrift ausgeführt. Die Extracte sind — weil trockene Weine vorlagen — selbstverständlich direct gewichtsanalytisch ermittelt. Die 14 Champagnerproben entstammen 6 verschiedenen Fabriken, die in der Tabelle mit A bis G bezeichnet sind. Ich kann sie an dieser Stelle nicht nennen, will jedoch bemerken, dass eine namhafte französische, sowie mehrere der bedeutendsten Rheingauer Fabriken sich darunter befinden und dass keine einzige darunter ist, die nicht einen gewissen Ruf besässe. Wo mehrere Producte derselben Fabrik analysirt wurden, handelte es sich stets um Fabrikate, die aus verschiedenen Cuvées dargestellt waren. Diese Analysen sind durchaus nicht etwa für den Zweck der vorliegenden Arbeit besonders ausgewählt, sondern sie stellen das ganze Material dar, das ich zu untersuchen Gelegenheit fand.

Aus den mitgetheilten Analysen ergibt sich, dass bei einer grossen Zahl der untersuchten Champagnerproben der Gehalt an Mineralstoffen sehr niedrig ist. Von 38 Analysen zeigen 13 eine Mineralstoffmenge von weniger als 0,14 *g* in 100 *cc*, und man wird nicht bezweifeln können, dass die betreffenden Weine thatsächlich als übermässig gestreckte anzusehen sind. Wohl gibt es auch Naturweine mit solch niedrigem Mineralstoffgehalt, ja in einzelnen Jahrgängen bilden in gewissen Gegenden derartige Weine geradezu die Norm. Trotzdem müssen sie aber immer noch als seltene Ausnahmeerscheinungen angesehen werden, und wir dürfen bei der chemischen Beurtheilung des Champagners nicht auf sie exemplificiren. Der Champagner ist nicht das Product aus einem einzelnen Wein, sondern er wird aus einer Cuvée erhalten, das heisst aus dem Verschnitt mehrerer Weine, die meistens sogar verschiedenen Jahrgängen entstammen. Es ist geradezu die Aufgabe des

Ta-

Lfde. Nummer	Bezeichnung	Specifisches Gewicht bei 15° C.	Polarisation (Grade Wild)	100 cc Champagner				
				Alkohol	Extract	Mineralstoffe	Freie Säuren ber. als Weinsäure	Flücht. Säuren ber. als Essigsäure
25.	A. Hygienic Champagne	0,9926	± 0	9,46	2,096	**0,136**	0,938	—
26.	B. Grand Vin Brut	0,9935	-	10,14	2,512	**0,131**	0,830	0,054
27.	B. Grand Vin Brut	0,9908	± 0	11,19	2,162	**0,127**	0,787	0,031
28.	B. Grand Vin Brut	0,9926	— 0,38°	10,14	2,341	**0,144**	0,746	0,036
29.	B. Grand Vin Brut	0,9924	— 0,42°	10,44	2,395	**0,142**	0,775	0,037
30.	C. Champagne Brut	0,9925	— 0,1°	10,22	2,30	0,15	0,773	0,047
31.	C. Cabinet Brut	0,9932	— 0,5°	10,44	2,48	**0,14**	0,735	0,049
32.	C. Cabinet Brut	0,9922	± 0	10,22	2,39	0,15	0,792	0,033
33.	D. Extra Dry	0,9912	± 0	10,14	1,89	0,15	0,555	0,056
34.	E. Natural Brut	0,9922	± 0	9,85	1,96	0,16	0,637	0,038
35.	E. Natural Brut	0,9914	— 0,08°	8,77	1,605	0,155	0,481	0,047
36.	E. Natural Brut	0,9918	— 0,15°	8,70	1,721	0,161	0,496	0,059
37.	F. Grand Vin Brut	0,9908	± 0	10,52	1,929	**0,119**	0,724	0,044
38.	G. Brut	0,9913	± 0	10,36	2,07	**0.14**	0,744	0,035

Champagnerfabrikanten, die Verschiedenheiten der Jahrgänge auszugleichen und die Cuvée stets gleichmässig zusammenzustellen. Eine solche Mischung kann in Beziehung auf ihre chemische Zusammensetzung nur mit Durchschnittsweinen verglichen werden, nicht mit Ausnahmefällen. Berücksichtigt man das, so lassen die zahlreichen Fälle ($^1/_3$ aller Analysen), in denen Mineralstoffgehalte unter 0,14 *g* in 100 *cc* beobachtet wurden, keine andere Deutung zu, als die Annahme, dass übermässig gallisirte Weine verwendet wurden.

Die mitgetheilten Analysen ergeben ferner 6 Mal 0,14 *g* und 9 Mal 0,15 *g* Mineralstoffe in 100 *cc*, zeigen also Werthe in überraschender Häufigkeit, die bei Naturweinen noch relativ selten sind und deren erster bei gallisirten Weinen das äusserst zulässige Maass der Verlängerung abgrenzt. Wendet man auch hier wieder den eben entwickelten Grundsatz der Beurtheilung an, nur Durchschnittsweine als Vergleichsmaterial zu wählen, so ergibt sich, dass nicht alle diese Producte aus mineralstoffarmen Naturweinen hergestellt sein dürften, sondern dass eine beträcht-

belle II.

enthalten Gramme											Auf 100 g Alkohol kommen Glycerin
Nichtfl. Säuren ber. als Weinsäure	Glycerin	Zucker ber. als Invertzucker		Kohlensäure	Salicylsäure	Saccharin	Extract minus Zucker + 0,1	Zuckerfreies Extract minus freie Säuren	Zuckerfreies Extract minus nichtfl. Säuren	Zuckerfreies Extract minus (nichtfl. Säuren + Mineralstoffe + Glycerin)	
		direct	nach der Inversion								g
—	0,54	0,129	—	—	0	0	2,067	**1,129**	—	—	5,71
0,762	0,68	0,714	—	—	0	0	1,898	**1,068**	**1,136**	**0,33**	6,71
0,748	0,72	0,174	—	0,99	0	0	2,088	1,301	1,340	0,49	6,43
0,701	0,53	0,354	—	—	0	—	2,087	1,341	1,386	0,71	5,23
0,728	0,58	0,329	—	—	0	—	2,166	1,391	1,438	0,72	5,56
0,714	0,70	0,168	—	—	0	0	2,23	1,46	1,51	0,66	6,85
0,674	0,70	0,426	0,444	—	0	0	2,15	1,42	1,48	0,64	6,70
0,751	0,78	0,154	0,156	—	0	0	2,34	1,54	1,59	0,66	7,63
0,485	0,70	0,186	0,182	—	0	0	1.80	1,25	1,32	**0,47**	6,90
0,589	0,69	0,098	—	—	0	0	1,96	1,32	1,37	0,52	7,01
0,422	0,63	0,046	0,084	—	0	0	**1,605**	**1,124**	**1,183**	**0,40**	7,18
0,422	0,71	0,059	0,090	—	0	0	1,721	1,225	1,299	**0,43**	8,16
0,668	0,76	0,108	—	—	0	0	1,921	1,197	1,253	**0,37**	7,22
0,700	0,69	0,132	0,133	—	0	0	2,04	1,29	1,34	0,51	6,66

liche Zahl derselben aus Weinen bereitet wurde, die in erheblichem Maasse gallisirt sind. Hiernach dürfte in der That »bei der Herstellung der Cuvée oft eine übermässige Verlängerung des Weines vorgenommen werden.«

Eine andere Erklärung des geringen Mineralstoffgehaltes, etwa die Annahme, dass bei der Flaschengährung die Hefe erhebliche Mineralstoffmengen verbraucht, ist unzulässig. Die betreffende Hefemenge kann den Mineralstoffgehalt der Cuvée nur um etwa 0,01 g pro 100 cc verringern.

Ich weise ausdrücklich darauf hin, dass gerade unter den mineralstoffärmsten Producten sich allbeliebte Marken erster Firmen finden (No. 2, 3, 6), und ich erwähne weiter, dass E. Borgmann in einer im hiesigen Laboratorium ausgeführten, unveröffentlichten Untersuchungsreihe dieses Verhalten bei einer grösseren Zahl feiner französischer Marken bestätigt fand.

Minder deutlich prägt sich der geschilderte Charakter in dem Extractgehalt aus. Wir werden für diese Untersuchung zunächst die

neueren Analysen der Brut-Weine (No. 5, 25 bis 38) zu Grunde legen. Diese sind die unveränderten Gährungsproducte der Cuvée und können über den Charakter der letzteren weit eher Schlüsse zulassen, als die mit Liqueur dosirten süssen Producte. Dazu kommt noch, dass für die letzteren nur ältere Analysen vorliegen, die zum Theil aus einer Zeit stammen, in welcher die Zuckerbestimmung noch nicht mit der Genauigkeit und Sorgfalt ausgeführt wurde wie gegenwärtig. Bedenkt man nun, dass bei diesen theilweise sehr zuckerreichen Producten in Folge der nothwendigen Verdünnung für die Analyse jeder kleine Fehler bei der Berechnung erheblich multiplicirt wurde, so wird man zugeben, dass die Zuckerbestimmung und mithin auch der Werth für zuckerfreies Extract etc. in diesen älteren Analysen eventuell um mehrere Zehntel Procent unrichtig sein kann. Es ist zu bedauern, dass neuere Untersuchungen süsser Champagner nicht vorliegen.

Die mitgetheilten Analysen der Brutweine zeigen in ihren Werthen für zuckerfreies Extract auf den ersten Anblick nichts Besonderes, höchstens kommt No. 35 dem Minimalwerth von 1,50 ziemlich nahe. Das Gleiche gilt etwa für die säurefreien Extractreste, obwohl hier noch die Nummern 25 und 26 als solche genannt werden müssen, die der unteren Grenze (1,00, beziehungsweise 1,10) nahe gerückt sind.

Zu einem klaren Bild über die hier in Betracht kommenden Verhältnisse gelangt man erst auf Grund der folgenden Ueberlegung. Das Extract und die Extractreste fallen beim Gallisiren mit dem wachsenden Wasserzusatz; je höher aber der gleichzeitige Zuckerzusatz ist, um so mehr wird das Fallen dieser Werthe compensirt, weil aus dem zugesetzten Zucker bei der Gährung sich Glycerin bildet, das seinerseits das Extract erhöht. Die gallisirten stillen Weine sind meist in einem solchen Maasse gezuckert, dass das fertige Product etwa 7 bis 9 *g* Alkohol in 100 *cc* enthält. Auf sie sind die Grenzwerthe 1,50, beziehungsweise 1,00, beziehungsweise 1,10 des Bundesrathsbeschlusses vom 29. April 1892 zurecht geschnitten. Diese Grenzwerthe passen aber nicht mehr für gallisirte Producte von erheblich höherem Alkoholgehalt, wie die Champagner mit ihren 9 bis 11 *g* in 100 *cc*. Der hohe Zuckerzusatz, den sie zur Erzielung ihres erhöhten Alkoholgehaltes (und natürlich auch der Kohlensäure) bedürfen, trägt durch vermehrte Glycerinproduction dazu bei, die betreffenden Werthe so zu erhöhen, dass sie eine übermässige Gallisirung unter Umständen nicht erkennen lassen.

Will man daher auch am Extract Kennzeichen für eine solche aufsuchen, so muss man von ihm nicht nur den Werth für die nichtflüchtigen Säuren, sondern auch das Glycerin und die Mineralstoffe abziehen. Ich habe für die Zahl, die man so erhält, in meiner »Chemie des Weines« den Namen »totaler Extractrest« in Vorschlag gebracht und habe auf Grund meiner Erfahrungen und der in der Litteratur veröffentlichten Analysen angegeben, dass derselbe bei normalen (das heisst Natur- und rationell gallisirten) Weinen mindestens 0,35 *g* in 100 *cc* beträgt. W. Fresenius[1]) gibt für die Differenz zwischen zuckerfreiem Extract einerseits und der Summe von freien Säuren, Glycerin und Mineralstoffen andererseits bei Weissweinen als Minimalwerth die völlig entsprechende Zahl 0,3.[2]) Wenn er an derselben Stelle sagt, dass dieser Werth selten 0,6 übersteigt, so bezieht sich das auf die gewöhnlichen kleineren Handelsweine, die ja jetzt meist gallisirt sind und zu deren Beurtheilung nach W. Fresenius diese Differenz hauptsächlich herangezogen werden soll. In den Veröffentlichungen der Commission für Weinstatistik finden sich dagegen sehr zahlreiche Analysen, in welchen der Werth 0,6 wesentlich überschritten ist.

Bildet man die Differenz in der von mir vorgeschlagenen Weise, so erkennt man, dass von den 14 Analysen der zweiten Tabelle sich 5 (No. 26, 33, 35, 36, 37) der unteren Grenze sehr bemerklich nähern, und auch einige andere nicht allzuweit davon entfernt sind. Werthe von 0,80 bis 1,00, oder gar höhere, wie sie in der Weinstatistik nicht selten sind, kommen in Tabelle II überhaupt nicht vor. Die vorstehenden Betrachtungen rechtfertigen also die Richtigkeit meines Ausspruches: »Das Extract ist — nach Abzug des Zuckers — meist nicht sehr hoch.«

Eine Discussion des in der Litteratur vorliegenden, sowie meines Analysenmaterials hat die Richtigkeit des von mir entworfenen Bildes bestätigt. Einen weiteren Beweis erblicke ich im § 5 des deutschen Weingesetzes: »Die Vorschriften in den §§ 3 und 4 finden auf Schaumwein nicht Anwendung.« Die Beschränkung des Gallisirens, welche der Absatz 4 des § 3 ausspricht, ist also für den Schaumwein aus-

---

1) Anleitung zur chemischen Analyse des Weines, 2. Aufl. S. 165.

2) Erheblich niedrigere Werthe findet man in grösserer Anzahl nur in Gantter's Analysen von württemberger Weinen (diese Zeitschrift **27**, 780—785. 1888). Die betreffenden Zahlen sind mir unerklärlich.

drücklich aufgehoben; er darf unbeschränkt durch wässrige Zuckerlösung verlängert werden. Es ist mit Sicherheit anzunehmen, dass der Gesetzgeber diese Concession nicht gemacht hätte, wenn sie der derzeitige Stand der Champagnerfabrikation nicht erforderte. Es scheint demnach in jenen Kreisen, in welchen das Gesetz entstand, beziehungsweise bei den Sachverständigen, welche den Gesetzgeber beriethen, als notorisch zu gelten, dass bei der Champagnerbereitung »oft eine merkliche Verlängerung des Weines vorgenommen wird«.

Schliesslich weise ich noch auf den Zuckergehalt in den Analysen No. 2, 3 und 6 hin. Auf sie stützt sich meine, von Kulisch angefochtene Behauptung, dass der Zuckergehalt des Champagners bis zu 18 *g* in 100 *cc* steigt.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Schranz.

Ueber die Messung hoher Temperaturen haben L. Holborn und W. Wien[1]) im Anschluss an frühere Arbeiten[2]) Versuche angestellt. Die Verfasser haben gefunden, dass das Platinrhodiumelement sich auch noch gut für höhere Temperaturen wie 1450° eignet, während die Aenderung des Widerstandes von erhitzten, in einem elektrischen Stromkreis eingeschlossenen Platindrähten sich nicht gut verwenden lässt, um Messungen so hoher Temperaturen auszuführen.

Eine von Callendar[3]) aufgestellte Formel gibt nach Holborn und Wien die Beobachtungen nicht genau genug wieder, um darauf weitgehende Extrapolationen mit Sicherheit gründen zu können.

Eine Methode zur Bestimmung von Wasser in Antimoniten beschreibt M. H. Corminboeuf[4]). Da Antimonite durch directes

---

1) Annalen d. Physik u. Chemie (N. F.) **56**, 360.

2) Diese Zeitschrift **32**, 327 (1893).

3) Vergl. diese Zeitschrift **36**, 785 (1897).

4) Revue de la Chim. analyt. appl. (1895) **3**, 45; durch Chemiker-Zeitung **19**, 82,

Erhitzen ohne Verlust an Antimonoxyd nicht gut getrocknet werden können, schliesst der Verfasser die Substanz in ein 20—25 *cm* langes, 10—15 *mm* weites, beiderseits geschlossenes Rohr ein. Die Substanz wird auf die eine Seite gebracht und das Rohr an dieser Stelle in einer mit Magnesia ausgefüllten Rinne erhitzt, während das andere Ende durch nasse Papierstreifen gekühlt wird, sodass sich das Wasser hier verdichtet. Schneidet man das Rohr nach beendeter Austreibung des Wassers durch, so lässt sich durch einfaches Trocknen bei 100° alles Wasser aus dem vorher gekühlten Theil des Rohres entfernen.

Die Methode soll gute Resultate liefern.

Zur Bestimmung einiger Metalle und Alkaloide liefert Vitali[1]) Beiträge. Hiernach kann man Metalle leicht und sicher bestimmen, wenn man die Salze in absolut luftfreiem und destillirtem Wasser löst, das Metall durch Schwefelwasserstoff fällt, filtrirt und in dem Filtrat die Säure mit $^1/_{10}$-Normal-Natronlauge titrirt, woraus sich die Menge des Metalls berechnen lässt. Auch Alkaloide können ähnlich bestimmt werden, wenn man sie als salzsaure oder schwefelsaure Verbindungen hat. Im ersteren Falle fällt man mit Silbernitrat, im zweiten mit Bleinitrat, filtrirt und behandelt den in Wasser suspendirten Niederschlag wie oben mit Schwefelwasserstoff etc.

Eine kleine Abänderung beim Arbeiten mit dem Gooch'schen Tiegel beschreibt W. A. Puckner[2]). Der Verfasser bemerkte häufiger, dass der verwandte Asbest sich loslöste und zum Theil durchgesaugt wurde, ferner findet meistens eine Vermischung des Niederschlages mit dem Asbest statt, sodass eine weitere Untersuchung erschwert wird. Diese Uebelstände werden beseitigt, wenn man über den Asbest eine dünne durchlöcherte Platinplatte legt.

Ueber die Verwendung des Acetylens als Lichtquelle für Polarisationen hat H. W. Wiley[3]) Studien gemacht, deren Ergebniss für die Zwecke der Zuckertechnik von erheblicher Wichtigkeit ist. Es hat sich nämlich gezeigt, dass die Einstellung auf den neutralen Punkt mit Acetylenlicht viel schärfer geschehen kann wie bei Anwendung anderer Lichtquellen. Es konnten selbst stark gefärbte Lösungen auf 0,1 bis 0,2 Grad genau polarisirt werden. Der Verfasser benutzte einen Halbschattenapparat von Schmidt und Haensch. Da das Ausgangsmaterial

1) Boll. farm. 1893 No. 8: durch Pharm. Centralhalle **34**, 561.
2) The Journal of the American chemical Society **15**, 710.
3) The Journal of the American chemical Society **18**, 179.

zur Herstellung des Acetylens, das Calciumcarbid, bereits technisch in grösserer Menge gewonnen wird und sein Preis für den oben genannten Zweck kein hoher ist, so dürfte sich das Acetylenlicht recht gut zu Polarisationen eignen, zumal auch die Bereitung eine so ausserordentlich einfache ist und sich im Laboratorium leicht bewerkstelligen lässt.

Einen Stopfenexsiccator hat L. Schubbert[1]) construirt. Die Vorrichtung soll zum Aufbewahren hygroskopischer Substanzen dienen und zeigt die Form eines gewöhnlichen Wägeglases, dasselbe ist mit einem hohlen Stopfen verschlossen, dessen Innenraum mit dem unteren Raum communicirt und mit Chlorcalcium gefüllt ist.

Ein Thermometer für hohe Temperaturen empfehlen Greiner und Friedrichs[2]). Dasselbe enthält eine Metalllegirung von der Baley und Chorley gefunden haben, dass sie bei 50° flüssig wird. Die Gradeintheilung beginnt deshalb auch erst bei dieser Temperatur, über derselben aber, bis zu einer sehr grossen, nur durch die Erweichung des Glases beschränkten Höhe, sind die Angaben, nach Mittheilung der Verfasser, sehr genau.

Zur Regenerirung von Jod aus Jodrückständen, speciell den bei der Bestimmung der Jodzahl nach der Hübl'schen Methode sich ergebenden, empfiehlt Karl Dieterich[3]) ein neues Verfahren. Die in einer Porzellanschale gesammelten Rückstände werden eingedampft bis möglichst alles Chloroform verjagt ist. Dann fügt man Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaction zu, verdampft zur Trockne und erhitzt den Rückstand schliesslich noch bei 100°, worauf mit Wasser ausgezogen wird. Das aus dem Sublimat stammende Quecksilber scheidet sich mit dem aus Thiosulfat und Tetrathionat stammenden Schwefel als schwarzes Sulfid ab, während die Jodsalze, Chlorkalium, Chlornatrium, ameisensaures Kali, Spuren Sublimat, Spuren Eisen und die verseiften Fette in Lösung gehen. Die wässerige Lösung dampft man nun ein, bis sich die Seife möglichst vollständig abscheidet, lässt erkalten, giesst ab und spült auch noch mit kaltem Wasser nach. Die sich bei dem Nachspülen lösende Seife soll bei der Abscheidung des Jods nicht störend wirken. Die concentrirte Salzlösung wird nun so lange mit Eisenchlorid versetzt als nach dem Absetzen noch eine Fällung oder dunklere Färbung entsteht. Die Eisenchloridlösung soll etwa 15 procentig sein,

1) Internat. pharm. Gen. Anz.; durch Pharm. Centralhalle 84, 710.

2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1894, S. 406.

3) Pharm. Centralhalle 87, 361.

die Fällung nimmt man zweckmässig in einer geräumigen, weithalsigen Flasche vor und giesst die Eisenlösung in dünnem Strahl ein.

Man lässt auch nach vollständigem Absetzen noch einen Tag stehen, decantirt alsdann und wäscht schliesslich mit Wasser nach, bis das Waschwasser mit Silbernitrat versetzt, nur noch einen in Ammoniak unlöslichen Niederschlag gibt. Das so ausgewaschene Jod wird auf ein dickes Colatorium gespült, ausgepresst und direct wieder zur Lösung benutzt. Das Jod ist frei von Chlor und enthält nur geringe Mengen Quecksilber, die jedoch, da ja so wie so Sublimat bei der Bestimmung der Hübl'schen Zahl zugesetzt wird, keine Rolle spielen.

Der Verfasser empfiehlt, die Jodrückstände immer gleich einzudampfen, da man dann nur wenig Rückstand aufzubewahren hat. Das Erhitzen des Rückstandes auf 100° fördert die Umsetzung der Salze und es bleibt auch nur wenig jodsaures Salz.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

P. Dobriner.

Quantitative Bestimmung organischer Körper.

Bestimmung näherer Bestandtheile.

Zur Zuckerbestimmung. Ueber die Bestimmung des Rohrzuckers neben dem Traubenzucker des Handels haben H. A. Weber und W. Mc. Pherson[1]) eine ausführliche Abhandlung veröffentlicht, in welcher sie zunächst angeben, dass sich aus dem specifischen Gewicht, dem Drehungsvermögen, dem Reductionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung und dem Aschengehalt bei käuflichem Traubenzucker, respective Glukosesyrup, die Menge von Maltose, Dextrose und Dextrin auf dem Wege indirecter Analyse berechnen lasse.

Sie geben für den Fall, dass 10 *g* Glukose zu 100 *cc* gelöst sind, und dass S die aus dem specifischen Gewicht ermittelte Gesammtmenge von Kohlenhydraten[2]), K die Kupferreductionskraft, ausgedrückt in

---

1) The Journal of the Americ. chemical Society **17**, 312.

2) Zur Ermittelung von S zieht man zunächst als Correctur für die Asche 0,0008 × dem Procentgehalt an Asche von dem specifischen Gewicht ab und dividirt die Differenz zwischen der so erhaltenen Zahl und 1 durch 0,0386.

Procenten Dextrose [1]), $[\alpha]_D$ das specifische Drehungsvermögen bedeutet, folgende Formeln an:

$$\text{Maltose (M)} = \left(\frac{[\alpha]_D + 1{,}42\,K - 195}{27{,}2}\right) S$$

$$\text{Dextrose (D)} = \frac{SK}{100} - 0{,}61\,M$$

$$\text{Dextrin} = S - (M + D).$$

Die Verfasser erkennen selbst an, dass die Resultate nur annähernde seien. Dies ist, abgesehen davon, dass eine indirecte Analyse dreier Körper neben einander an und für sich wenig genau ist, weiter auch aus dem Grunde einleuchtend, weil die Verfasser gar nicht berücksichtigen, dass auch die Dextrine Fehling'sche Lösung reduciren. Ausserdem muss auch, abgesehen von anderen Ungenauigkeiten, nach den Erfahrungen Soxhlet's, welche zur Aufstellung empirischer Tabellen bei gewichtsanalytischen Zuckerbestimmungen geführt haben, die Multiplication des gewogenen Kupferoxyds mit einem constanten Factor als fehlerhaft bezeichnet werden.

Die Verfasser studirten sodann das Verhalten verschiedener Glukosesyrupe und fester Traubenzucker in Bezug auf ihr Verhalten bei der Inversion unter verschiedenen Bedingungen und fanden, dass immer eine, wenn auch nur geringe Inversion des Dextrins eintritt, so dass, wenn man vor und nach der Inversion polarisirt, stets eine gewisse Abnahme der Rechtsdrehung zu beobachten ist.

Am geringsten fanden die Verfasser diese Differenz, wenn folgendermaassen verfahren wurde: Das halbe Normalgewicht (13,024 *g*) wird zu 100 *cc* gelöst, von dieser Lösung werden 50 *cc* mit 5 *cc* rauchender Salzsäure versetzt und dann 10 Minuten lang erhitzt, so dass die Temperatur zuletzt eben 68° beträgt.

Die Verfasser geben auf Grund ihrer Versuche folgende Correction an, welche an der bekannten Clergetformel anzubringen ist, wenn Traubenzucker (Glukosesyrup) zugegen ist.

Zieht man von der directen Polarisation $^3/_4$ der Differenz (oder Summe) der Ablesungen vor und nach der Inversion ab, so erhält man

[1]) Die Verfasser bringen 10 *cc* der entsprechend verdünnten Zuckerlösung zu 40 *cc* Fehling'scher Lösung, kochen 12 Minuten, filtriren durch Asbest, glühen das Kupferoxydul 15 Minuten an der Luft, um es in Oxyd überzuführen, und finden durch Multiplication des so erhaltenen Kupferoxyds mit 0,4535 den Zucker als Dextrose.

annähernd die von dem Glukosesyrup herrührende Drehung R, die hierzu gehörige empirisch ermittelte Correction $x = \frac{R - 15}{130}$ ist von dem Zähler (a ± b) der Clerget'schen Formel abzuziehen.

Im übrigen sei erwähnt, dass bei einem Verhältniss von 20 Rohrzucker zu 80 Glukosesyrup diese Correction im ganzen nur 0,64 beträgt.

Im Anschluss an vorstehende Untersuchungen studirten dieselben Verfasser [1]) die Inversion des Rohrzuckers durch Salzsäure und Essigsäure in dem Sinne, dass sie den Einfluss eines Ueberschusses der Säuren, der beim Neutralisiren derselben mit Natriumcarbonat entstehenden Salze und eines Ueberschusses an Natriumcarbonat auf die Polarisation feststellten.

500 *cc* einer Normal-Zuckerlösung wurden invertirt, indem in mehreren 100 *cc* Kölbchen aliquote Theile mit $^1/_{10}$ ihres Volums an concentrirter Salzsäure (von 1,19 spec. Gewicht) versetzt auf dem Wasserbade 10 Minuten lang so erhitzt wurden, dass die Temperatur am Ende 68° C. betrug.

Die invertirten Lösungen wurden vereinigt und gut gemischt. Genau 55 *cc* dieser invertirten Lösung wurden mit Wasser auf genau 100 *cc* verdünnt und alsdann polarisirt. In gleicher Weise wurden andere 55 *cc* unter vorherigem Zusatz von je 5, 10, 15 *cc* etc. der concentrirten Salzsäure zur Marke aufgefüllt und alsdann unter den absolut gleichen Verhältnissen polarisirt. Es wurden folgende Zahlen erhalten:

Invertzuckerlösung	(enthaltend 5 *cc*	Salzsäure) .	— 33,00°
„	+ 5 „	„ .	— 33,90°
„	+ 10 „	„ .	— 34,65°
„	+ 15 „	„ .	— 35,60°
„	+ 20 „	„ .	— 36,40°

Die Ablesung nimmt demnach für je 5 *cc* Salzsäure im Mittel um 0,85 zu.

Weitere Versuche wurden angestellt, indem die 55 *cc* Lösung zunächst mit 3,3 *g* kohlensaurem Natron neutralisirt und alsdann zur Marke aufgefüllt wurden. In gleicher Weise wurde verfahren, indem noch ausserdem 3,3 *g* Natriumcarbonat zugesetzt wurden. Die Verfasser machten folgende Ablesungen:

[1]) The Journal of the Americ. chemical Society **17**, 320.

	I	II	III
Original-Lösung	— 33,1°	— 33,0°	— 33,20°
„ + 3,3 *g* Natriumcarbonat (neutral)	— 33,7°	— 33,7°	— 33,85°
„ + 6,6 *g* Natriumcarbonat	— 36,2°	— 36,0°	— 36,30°

Die Drehung der neutralisirten Lösung nimmt also um nur 0,6° zu, während das Plus an Natriumcarbonat eine Erhöhung von 2,5° bewirkt.

Da bei der Neutralisation Chlornatrium gebildet wird, so musste der Einfluss der äquivalenten Menge Kochsalz constatirt werden. Es wurden deshalb Versuche angestellt, nachdem den 55 *cc*, ohne sie zu neutralisiren, 3,65 *g* Na Cl zugefügt waren:

Original-Lösung	— 33,1°	— 33,15°
„ + 3,65 *g* Na Cl . .	— 35,1°	— 35,1°

Das gebildete Kochsalz würde demnach ohne Neutralisation der Salzsäure eine Erhöhung um 2° bewirken. Bei der Neutralisation bei gleichzeitiger Erzeugung derselben Menge Kochsalz betrug die Erhöhung nur 0,6°, demnach müssen die 5 *cc* Salzsäure selbst eine Erhöhung von 1,4° bewirken. Dieser Werth ist zwar höher als die oben gefundenen 0,85°, aber sicherlich der richtigere.

In gleicher Weise wurden Versuche mit Essigsäure angestellt. Die Zuckerlösungen wurden mit $^1/_{10}$ ihres Volums an Essigsäure [1]) versetzt und eine Stunde lang auf dem kochenden Wasserbade erwärmt. [2]) Die Anordnung der Versuche war ähnlich wie oben und ist aus den angeführten Beobachtungen ersichtlich:

Original-Lösung	— 31,10°	— 31,0°
„ + 10 *cc* Essigsäure .	— 30,85°	— 30,8°

Bei der Inversion mit Essigsäure findet man einerseits die Linksdrehung um 33,1 — 31,1 = 2° niedriger als bei der Inversion mit Salzsäure, andererseits scheint ein weiterer Zusatz von Essigsäure die Drehung im Gegensatz zum Verhalten der Salzsäure zu erniedrigen. Dieses Resultat bestätigt die Angabe von Ost, der die Behauptung von Jungfleisch und Grimbert, Essigsäure sei ohne Einfluss auf die Drehung einer Invertzuckerlösung, widerlegte.

---

1) 5 *cc* brauchten zur Neutralisation 3,05 *g* trockenes kohlensaures Natron.

2) Längeres Erhitzen bewirkte keine Zunahme der Drehung. Im Original ist nicht gesagt, ob das Erhitzen in einem mit Rückflusskühler versehenen Gefäss vorgenommen wurde, doch ist dies wohl zweifellos.

Bei neutralisirten, mit kohlensaurem Natron und essigsaurem Natron versetzten Lösungen ergaben sich folgende Werthe:

Originallösung	. . . .	— 31,20°	— 31,10°
„	+ 3,05 *g* Na_2CO_3 (neutral) . .	— 32,65°	— 32,60°
„	+ (3,05 × 2) *g* Na_2CO_3 . .	— 34,80°	— 34,80°

Originallösung	. . . .	— 31,10°	— 31,10°
„	+ 4,72 *g* $NaC_2H_3O_2$ . . .	— 32,40°	— 32,40°

Die Verhältnisse verglichen mit denjenigen unter Anwendung von Salzsäure sind wiederum verschieden. Die Neutralisation bringt eine Erhöhung der Drehung von 1,5° hervor, während der einfache Zusatz des Acetates eine solche von 1,3° bedingt.

Die Abnahme um 0,2° muss demnach dem Einfluss der 5 *cc* Essigsäure obiger Concentration zugeschrieben werden. Der Zusatz der 3,05 *g* Na_2CO_3 zu der neutralisirten Lösung erhöht die Drehung um 2,2°, während die Erhöhung bei Anwendung von Salzsäure 2,5° betrug. Die Differenz ist also fast identisch, der Unterschied von 0,3° wird wahrscheinlich durch die verschiedenen Gewichtsmengen an Natriumcarbonat bedingt sein.

Wenn sich daher mit Essigsäure eine vollständige Inversion erzielen liesse, so wäre deren Verwendung statt der bisher gebräuchlichen Salzsäure deshalb vorzuziehen, weil der Einfluss der Essigsäure bei der Polarisation fast gleich Null ist.

Nach Ansicht der Verfasser lässt sich mit Essigsäure eine vollständige Inversion erzielen. Denn dieselbe Zuckermenge ergab einmal mit Salzsäure und einmal mit Essigsäure invertirt, einen gleichen Verbrauch an Fehling'scher Lösung.

Zieht man andererseits den oben bestimmten Einfluss der Säuren bei der Polarisation in Betracht, so ergeben sich auch fast gleiche Resultate.

Mit Salzsäure . . . — 33,0 — (— 1,4) = 31,6°,
„ Essigsäure . . . — 31,1 + (— 0,2) = 31,3°.

Weber und Mc. Pherson glauben deshalb auch, die Inversion mit Essigsäure bei der Bestimmung von Rohrzucker neben Glukose empfehlen zu können. Einerseits ist die Hydrolyse des Dextrins geringer,

andererseits bedarf die Inversion mit Essigsäure kaum einer Beaufsichtigung.

Ueber die gewichtsanalytische Bestimmung der Zuckerarten mit Fehling'scher Lösung hat H. Elion[1]) Studien gemacht. Er schreibt die Verschiedenheiten, welche man unter sonst gleichen Umständen erhält, je nachdem man frisch bereitete oder ältere Fehling'sche Lösung verwendet, dem Umstande zu, dass sich neben der durch den Zucker bedingten Reduction eine secundäre Reduction der Kupferlösung vollzieht, welche bei verschieden alter Fehling'scher Lösung verschieden ist.

Elion glaubt, durch einen, in unten angegebener Weise durchgeführten blinden Versuch diesen Fehler vermeiden zu können, so dass man nach seiner Meinung nicht immer erst im Moment des Gebrauchs die Kupferlösung mit der Seignettesalzkalilösung zu mischen, oder gar, wie Kjeldahl vorschreibt, letztere erst frisch zu bereiten gezwungen ist.

Der Verfasser weist ferner auf die Gefahr hin, dass der Asbest durch die Fehling'sche Lösung etwas angegriffen wird und er empfiehlt deswegen als Gewicht des Röhrchens das Mittel aus den Gewichten anzunehmen, welche dasselbe vor der Analyse und nach der Entfernung des gewogenen Kupfers mittelst verdünnter Salpetersäure zeigt.

Der Verfasser wendet die üblichen Lösungen für die Bestimmung des Zuckers an. Bei der Ausführung der Zuckerbestimmung werden kalt 25 *cc* der Kupferlösung, 25 *cc* der alkalischen Seignettesalzlösung und 25 *cc* der Zuckerlösung gemischt. Man erhitzt zum Sieden und erhält darin 2—4 Minuten. Alsdann erfolgt die Ausführung der Analyse genau nach der Allihn'schen Vorschrift.

Elion führt aber nun noch einen blinden Versuch mit der Fehling-schen Lösung aus, indem er statt der 25 *cc* Zuckerlösung 25 *cc* destillirtes Wasser anwendet. Die hierbei gefundene Kupfermenge wird bei der Berechnung in Abzug gebracht.

Die nachstehende Zusammenstellung der Versuche des Verfassers mit Maltose gibt ein Bild über den Werth der empfohlenen Modification.

---

[1]) Receuil des traveaux chimiques des Pays-Bas **15**, 116; vom Verfasser eingesandt.

Zeitdauer des Kochens in Minuten	*mg* Maltose enthalten in den 25 *cc* Zuckerlösung	100 Theile Maltose entsprechen Theilen Kupfer ohne Berücksichtigung des blinden Versuchs	mit Berücksichtigung des blinden Versuchs	Anzahl der Bestimmungen
4	50	119,2	114,2	3
4	100	117,4	114,6	4
4	130	116,8	114,9	2
4	185	115,5	114.1	5
4	210	115,1	113,5	1
4	250	114.8	113,8	8
2	100	116,0	115,1	2
2	130	114,7	114,1	1
2	185	114,8	114,2	5
2	280	114,7	114.3	1
8	132	119,8	116,3	[1]
8	183	118.0	114,9	[1]
15	183	120,1	114,1	[1]

Es empfiehlt sich hiernach, die Kochdauer auf 2--4 Minuten zu beschränken. Im Mittel der zuerst angeführten 32 Versuche ergibt sich das Reductionsvermögen der Maltose zu

100 Maltose = 114,25 Kupfer.

Der Verfasser kommt demnach für Maltose zu dem Ergebniss, dass dieselbe, wie ursprünglich Soxhlet angegeben hat, nur ein Reductionsverhältniss zeigt. Die ohne Berücksichtigung des blinden Versuchs erhaltenen Werthe Elion's stimmen ziemlich gut mit den von Wein erhaltenen Werthen überein.

Bezüglich der anderen Zuckerarten hat Elion keine Belege mitgetheilt, selbstverständlich kann bei diesen nicht die Rede davon sein, dass das mit der Concentration der Zuckerlösung wechselnde Reductionsvermögen durch die secundäre Reduction der Fehling'schen Lösung bedingt werde.

Die üblichen Vorschriften zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Zuckerarten mittelst Kupferlösungen weichen in Bezug auf die anzuwendenden Mengen von Lösung, auf die Zusammensetzung der Zuckerlösungen und auch hinsichtlich der Arbeitsweise von einander nicht unerheblich ab und doch müssen sie zur Erzielung richtiger Resultate

[1]) Die Zahl der Versuche ist in der Originalabhandlung nicht angegeben.

genau eingehalten werden. Um diesen Uebelstand zu beseitigen, hat G. Defren[1]) unter Anwendung derselben Kupferlösung und unter Einhaltung ein und derselben Arbeitsbedingungen das Reductionsvermögen der drei Zucker, Dextrose, Maltose und Laktose, für die verschiedenen Concentrationen bestimmt.[2])

Die Kupferlösung wird erhalten durch Auflösen von 69,278 *g* reinen krystallisirten Kupfersulfats, unter Zusatz von 1 *cc* concentrirter Schwefelsäure zu 1000 *cc*. Die alkalische Seignettesalzlösung wird dargestellt durch Auflösen von 346 *g* reinem Seignettesalz und 100 *g* Natriumhydroxyd zum Liter.

Die Einwirkung der Zuckerlösung auf die alkalische Kupferlösung vollzieht der Verfasser nach der von O'Sullivan[3]) gegebenen Vorschrift.

15 *cc* der Kupferlösung, sowie 15 *cc* der Seignettesalzlösung bringt man in einen trockenen Erlenmeyer-Kolben von circa 250—300 *cc* Inhalt. Man fügt 50 *cc* ausgekochtes destillirtes Wasser hinzu und stellt den Kolben während 5 Minuten in ein kochendes Wasserbad. Hierauf lässt man aus einer Bürette 20—25 *cc* einer circa $^1/_2$ procentigen Zuckerlösung zufliessen und stellt den Kolben während 12—15 Minuten wiederum in das kochende Wasserbad. Alsdann wird sofort wie üblich filtrirt und das abgeschiedene Kupferoxydul zur Wägung gebracht.

Für die Filtration bedient sich der Verfasser eines mit Asbest ausgelegten Gooch'schen Porzellantiegels. Die Asbestschicht sei circa 1 *cm* dick. Man filtrirt unter Benutzung der Saugpumpe. Der Tiegel mit dem ausgewaschenen Kupferoxydul wird in ein Platindreieck gestellt, welches sich innerhalb einer eisernen Schale befindet. Diese wird zur Rothgluth erhitzt, wodurch der Inhalt des Tiegels in 5 Minuten vollkommen trocken wird; man stellt ihn dann in einen zur Rothgluth erhitzten Platintiegel und erhitzt noch etwa 15 Minuten.

Nach dem Erkalten im Exsiccator wird der Tiegel sammt dem entstandenen Kupferoxyd rasch gewogen. Die vorhande Zuckermenge in den angewandten 20—25 *cc* der Lösung ergibt sich alsdann nach der unten angegebenen Formel, respective der im Original mitgetheilten Tabelle.

---

[1]) The Journal of the Americ. chemical Society **18**, 749.

[2]) Vergleiche hierzu auch die Arbeit von Kjeldahl, diese Zeitschrift **35**, 344 (1896).

[3]) Journal of the Chemical Society 1876, S. 130.

Die gegen die Anwendung des Asbests gemachten Einwände [1]) hält auch Defren nicht für stichhaltig. Ein Asbest, der zuerst mit Salpetersäure von 1,05—1,1 specifischem Gewicht ausgekocht und alsdann nach dem Entfernen der Säure kochend mit einer 25 procentigen Natronlauge behandelt ist, soll nach seinen Angaben fast absolut widerstandsfähig gegen heisse Fehling'sche Lösung sein. Dagegen verliert der Asbest etwas an Gewicht beim Behandeln des Tiegelinhaltes mit verdünnter Salpetersäure zur Entfernung des Kupferoxydes. Vor jeder Bestimmung ist deshalb das Gewicht des Tiegels zu controliren.

Den wie oben behandelten Asbest bewahrt man am besten für den Gebrauch unter Wasser in einer Flasche mit weitem Halse auf.

Die Bestimmungen des Verfassers ergeben als Beziehungen zwischen angewandten Zuckermengen und gewogenem Kupferoxyd folgende Verhältnisse. Bezeichnen D, M und L die Mengen an Dextrose, Maltose, respective Laktose in den 20, respective 25 *cc* angewandter Zuckerlösung und W die entsprechenden Gewichte des gefundenen Kupferoxyds, so berechnen sich die Zuckermengen nach folgenden Gleichungen:

$$D = (0{,}4400 + 0{,}000037\ W)\ W$$
$$M = (0{,}7215 + 0{,}000061\ W)\ W$$
$$L = (0{,}6270 + 0{,}000053\ W)\ W$$

Zur Vereinfachung hat Defren nach diesen Formeln die Werthe von Dextrose, Laktose und Maltose berechnet, welche den gewogenen Kupferoxydmengen (von 30—320 Milligramm) entsprechen, und sie in Tabellenform mitgetheilt.

Ich verzichte jedoch auf eine Wiedergabe dieser Tabelle, da die O'Sullivan'sche Arbeitsweise nicht allgemein im Gebrauch ist und nachdem die Kjeldahl'sche Vorschrift [2]) nunmehr vorliegt, viel eher zu erwarten ist, dass letztere sich nach und nach ganz allgemein einbürgert.

Die Umwandlung des Kupferoxyduls in Oxyd vor der Wägung empfiehlt Woy [3]) auch bei Einhaltung der Kjeldahl'schen Vorschrift zur Reduction der Fehling'schen Lösung. Er hat zur bequemen Ausführung der Methode die ganzen Kjeldahl'schen Tabellen [2]) durch

---

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **36**, 48 (1897).

[2]) Vergl. diese Zeitschrift **35**. 344 (1896).

[3]) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **3**, 445; vom Verfasser eingesandt.

Multiplication mit dem Factor $\frac{Cu}{Cu\,O} = \frac{63,49}{79,44} = 0,79859$ (der log. dieses Factors ist 902332) umgerechnet.

Ich muss es mir leider versagen, die Tabellen, welche auch als selbständige Brochüre erschienen sind[1]) an dieser Stelle zum Abdruck zu bringen und verweise hinsichtlich derselben auf das Original.

Die Reduction des Kupferoxyduls und Kupferoxyds bei der Bestimmung des Zuckers mit Kupferlösung bewirkt Bruhns[2]) mit Hülfe von Methylalkohol. Der Verfasser gibt an, dass sich so die Bestimmungen rascher und einfacher gestalteten als bei der Reduction im Wasserstoffstrom oder bei der Wägung als Kupferoxyd.

Nach der Vorschrift des Verfassers soll das Kupferoxydul auf einem Papierfilter gesammelt werden, doch dürfte sich wohl auch bei Benutzung eines Gooch'schen Tiegels die Reduction mit Methylalkohol leicht durchführen lassen.

Hinsichtlich der Ausführung der Bestimmung sind im Original eine Reihe specieller Vorschriften gegeben, deren genaue Befolgung der Verfasser als unerlässlich bei der von Herzfeld, Winter und Bruhns ausgearbeiteten Methode der Invertzuckerbestimmung im Rohzucker bezeichnet, die aber auch für andere zuckerhaltige Substanzen von allgemeinem Werthe sind.

Eine Bleiessigfällung ohne nachfolgende Entfernung des Bleies darf dem Erhitzen mit Fehling'scher Lösung niemals vorausgehen, da selbst bei Anwendung von 1 *cc* Bleiessig auf 100 *cc* Flüssigkeit in das Kupferoxydul nicht unerhebliche Mengen von Blei übergehen. Die Ausfällung des Bleies mit Natriumsulfat ist namentlich bei alkalischer Reaction der zuckerhaltigen Flüssigkeit unvollständig und daher meistens zu verwerfen. Mit Natriumcarbonat erreicht man annähernd den gewünschten Zweck, doch findet man häufig beim Filtriren Schwierigkeiten; ausserdem ist zu berücksichtigen, dass bei einem Ueberschuss dieses Salzes die Fehling'sche Lösung ein anderes Reductionsvermögen erthält.

Wenn irgend möglich, wird man daher die Bleiessigfällung ganz unterlassen, und der Verfasser schlägt dies für alle im Uebrigen normalen festen Zucker deutscher Rohzuckerfabriken als Norm vor. Bei

---

1) Tabellen zur Bestimmung der Zuckerarten von Dr. R. Woy, Weimar, Verlag von Carl Steinert 1897.

2) Centralblatt f. d. Zuckerindustrie d. Welt, No. 3 vom 16. Oct. 1897; vom Verfasser eingesandt.

schlechteren Producten muss man der Erfahrung des Chemikers die Wahl des einzuschlagenden Weges anheimgeben. [1])

In jedem Falle aber ist die Zuckerlösung vorher unter Zusatz von etwas sorgfältig ausgewaschenem, ammoniak- und alaunfreiem Thonerdehydrat zu filtriren, damit sie in völlig blankem Zustande mit der frisch bereiteten, ebenfalls durchaus blanken Fehling'schen Lösung zusammenkommt. Die Mischung erfolgt sorgfältig im kalten Zustande in einem Erlenmeyer'schen Kolben aus Jenaer Hartglas mit breitem Boden; die Mündung wird mit einem kleinen Trichter lose verschlossen. Man erhitzt auf einem 6,5 *cm* im Durchmesser haltenden kreisrunden Ausschnitt einer Asbestpappe, die man auf ein nicht zu feines Drahtnetz legt, mit einem einfachen Bunsenbrenner; die Flamme desselben soll den Kreis gerade ausfüllen. Vom ersten starken Aufwallen der Flüssigkeit an ist die Kochzeit zu berechnen, die man genau inne zu halten hat. Gleichzeitig mit der Entfernung der Flamme sind 100 *cc* kaltes, luftfreies destillirtes Wasser zur Abkühlung einzugiessen. Man schwenkt zur Beförderung der Mischung und Aufrührung des Niederschlages sanft um und giesst die Flüssigkeit sofort auf das sorgfältig vorbereitete, mit der einfachen Seite fest an die Trichterwand gelegte, mit der dreifachen Seite den Trichter am obern Rande berührende Filter. Bei richtiger Wahl des Papieres (z. B. Schleicher & Schüll No. 589 mittel) und der angegebenen Lage des Filters im Trichter dauert das Durchlaufen der 200 *cc* eine Minute ohne Anwendung einer Saugvorrichtung, wenn man ununterbrochen nachgiesst, und das Filtrat ist fast stets tadellos klar. Sollte dies anfänglich nicht der Fall sein, so genügt es stets, die ersten 50 *cc* nochmals auf das Filter zurückzugiessen. Zum Auffanggefäss benutzt man einen 200 *cc* fassenden Mischcylinder mit Ausguss. Der Niederschlag muss gleich zu Anfang zum Theil mit auf das Filter gelangen.

Sobald der letzte Tropfen aus dem Glase auf das Filter gegossen ist, stellt man den Kolben hin, spült schnell mit kaltem Wasser das an den Wänden Haftende auf den Boden hinunter und wendet sich dann sofort zu dem Filter, auf welchem man nun über die Fehling'sche Lösung durch vorsichtiges Auftröpfeln rings am Rande herum kaltes Wasser schichtet, sodass das Filter stets voll bleibt, bis die Fehling-sche Lösung ganz verdrängt ist, bis man also die Spitze des Kegels

---

[1]) Vor allem dürfte als Fällungsmittel das Natriumphosphat in Betracht kommen; vergl. diese Zeitschrift **37**, 160 (1898).

deutlich sehen kann. Erst dann giesst man den Inhalt des Kolbens unter Nachwaschen mit kaltem Wasser darauf, und wenn das kalte Wasser abgelaufen ist, wäscht man mit 200—300 *cc* siedend heissem Wasser tüchtig nach.

Das nasse Filter darf durchaus nicht bläulich gefärbt sein; dies deutet auf einen Fehler beim Einlegen oder den sonstigen Manipulationen, namentlich auf zu säumiges Aufschichten des kalten Wassers. Man trocknet das herausgenommene Filter zwischen Filtrirpapier ab und bringt es sofort zur Veraschung in eine Platinschale von 6—7 *cm* Durchmesser. Zur vorherigen Wägung wird diese Schale in der Weise vorbereitet, dass man sie zum Glühen erhitzt, 1 *cc* Methylalkohol hineintröpfelt, verdeckt, ein wenig abkühlen und dann einige Zeit im Gehäuse der Wage stehen lässt. Ist die Schale schon unmittelbar vorher zur Reduction benutzt worden, so braucht man nur das Kupfer aus ihr mit einem kräftigen Pinsel zu entfernen und sie bis zur Tarirung im Gehäuse der Wage stehen zu lassen, sie verändert ihr Gewicht nicht irgendwie erheblich.

Ist die Veraschung des Filters vollendet, so schiebt man die aus Kupferoxyd und Kupferoxydul bestehende blättrige Masse möglichst auf eine Seite der gerade gestellten Schale, bedeckt diese mit einem Blech, welches in der Mitte ein kleines Loch mit etwas vertieften Rändern besitzt, erhitzt zum kräftigen Glühen und tröpfelt während desselben mit kurzen Pausen 1 *cc* Methylalkohol (oder bei einiger Uebung im Gebrauch der Methode auch gewöhnlichen 99 procentigen Alkohol) mit Hülfe einer bis an die Marke gefüllten 2 *cc*-Pipette ein. Dann entfernt man die Flamme und lässt den Rest des Alkohols, also nochmals 1 *cc*, ohne Unterbrechung einfliessen. Die ersten Antheile des Alkohols nehmen bei der Hitze der Gefässwandungen den sphäroidalen Zustand an und verdampfen nur verhältnissmässig langsam; hierbei finden die Dämpfe Zeit, auf das Oxyd ihre reducirende Wirkung auszuüben, was sich durch lebhafteres Erglühen desselben und die Entwickelung von Formaldehyddämpfen documentirt. [1]) Der weitere Zusatz des Alkohols nach der Entfernung der Flamme hat den Zweck, durch seine Verdampfung das heisse Kupfer vor der Oxydation durch eindringende Luft zu schützen, bis es genügend abgekühlt ist. Bald tritt ein Moment ein, wo der

[1]) Es empfiehlt sich, die Formaldehyddämpfe anzuzünden, um nicht durch ihren Geruch belästigt zu werden.

Alkohol die nicht mehr glühenden Platinwandungen berührt und sehr schnell verdampft, so dass die Dämpfe beim Anzünden eine grosse Flamme geben. Schon kurz nach dem Erlöschen derselben kann man den Deckel abheben und die Schale an der Luft erkalten lassen, bis sie nicht mehr nach Formaldehyd und Methylalkohol riecht, dann genügt ein Verweilen von 5 Minuten im Gehäuse der Wage, um sie zur Wägung fertig zu machen.

Die Platinschale leidet nicht durch die Reduction, da das reducirte Kupfer die Form der Oxydmasse behält und sich wenig anlegt. Man darf daher auch diese Masse nicht vorher zerkleinern, was zur vollständigen Verbrennung der Filterkohle einerseits und zur Vollständigkeit der Reduction andererseits durchaus nicht nothwendig ist, selbst wenn man das feuchte Filter zur Raumersparniss mehrfach zusammengelegt hat. Die Reinheit des erhaltenen Kupfers ergibt sich leicht aus seinem metallischen Aussehen und dem Fehlen schwarzer Flecken. Uebrigens ist eine Controle durch nochmaliges Erhitzen und Reduciren in 5 Minuten auszuführen. Von dem Gewicht des Kupfers ist diejenige Menge abzuziehen, welche durch das Filter aufgenommen wird, deren Betrag man durch einige blinde Versuche genau im Sinne der obigen Vorschriften feststellt. Bei richtiger Ausführung ist die Correctur sehr gering.

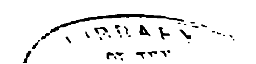
Der Verfasser hat die Vollständigkeit der Reduction durch eine Reihe von Versuchen mit reinem Kupferoxyd bewiesen. Es ergab sich dabei, dass Aethylalkohol leicht etwas Kohleabscheidung gibt, doch ist sie meist so unbedeutend, dass eine merkliche Gewichtsvermehrung nicht eintritt. Aether ist für den vorliegenden Zweck unbrauchbar, da er nur eine theilweise Reduction bewirkt.

Der (Methyl- oder Aethyl-) Alkohol muss vollständig säure- und aschefrei sein, weshalb der Verfasser empfiehlt, das käufliche Product nochmals über Kalk zu destilliren.

Auch bei zahlreichen Zuckerbestimmungen fand der Verfasser die Methode, welche eine bedeutende Zeitersparniss gestattet, bewährt.

Sulc[1]) hat Studien über das Reductionsvermögen reiner Lävulose ausgeführt. Er fand beim 15 Minuten langen Kochen von 25 *cc* Kupferlösung, 25 *cc* Seignettesalznatronlösung (nach Fehling), 50 *cc* Wasser und 25 *cc* Zuckerlösung das Verhältniss von Kupfer (y) zu Zucker (x), entsprechend der Gleichung $y = 1,08 + 1,9674\,x - 0,001054\,x^2$.

[1]) Böhm. Zeitschrift für Zucker-Industrie **19**, 316; durch Chemiker-Zeitung **19**, R. 99.



IV. Specielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie und Landwirthschaft bezügliche.

Von

L. Grünhut.

Untersuchung von Mehl. Die Unterscheidung von Roggenmehl und Weizenmehl lässt sich, wie E. Späth [1]) zeigte, bei den feineren Mehlsorten auf das Verhalten des aus dem Mehl isolirten Fettes gründen, namentlich auf dessen Brechungsindex, beziehungsweise auf seine Refractometerconstante, sowie auf seine Jodzahl. Die Refractometerconstanten liegen bei 25° C. bei den feineren Weizenmehlsorten (00, 0 und theilweise auch I) oberhalb 90 (90 bis 95), während sie bei den feineren Roggenmehlen nur 77 bis 79 betragen. Das Fett der gröberen Weizenmehlsorten (II, III, IV und V) zeigt allerdings theilweise dieselben Brechungsindices wie das Roggenmehlfett; bei diesen Mehlen gelingt jedoch die Identificirung leichter durch eine mikroskopische Untersuchung. Im Gegensatz zum Weizenmehlfett ändert sich die Beschaffenheit des Roggenmehlfettes nicht wesentlich mit dem Feinheitsgrade des Mehles. Das Fett der Roggenkleie hat bei 25° C. eine Refractometerconstante von 84 bis 87 und das der Weizenkleie von 73 bis 75.

In einer späteren Abhandlung weist derselbe Verfasser [2]) darauf hin, dass bei dieser Untersuchungsmethode die Art und Weise der Isolirung des Fettes aus dem Mehl besondere Berücksichtigung verlangt. Namentlich ist ein Trocknen des Mehles vor der Fettextraction zu vermeiden, auch kommt es sehr auf das Extractionsmittel (ob Aether oder Petroläther) an. Der Verfasser empfiehlt folgenden Gang, in dem zugleich die quantitative Bestimmung des Fettgehaltes mit enthalten ist. 50 *g* Mehl werden in einen engen Cylinder gebracht, 150 *cc* leicht siedender Petroläther hinzugegeben, das Ganze mehrere Minuten durchgeschüttelt und nun der Ruhe überlassen. Sollte binnen einiger Zeit die Fettlösung nicht klar geworden sein, so giesst man sie trübe ab und centrifugirt sie in einem zugestopften Cylinder. Von der so geklärten Lösung werden je 50 *cc* in kleine gewogene Kölbchen gebracht.

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1894, S. 294.

[2]) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **3**, 251.

Dieselben werden mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen, durch dessen eine Bohrung eine fast bis auf die Flüssigkeitsoberfläche reichende Glasröhre geht, durch welche trockener reiner Wasserstoff geleitet wird. Durch die andere Bohrung geht ein rechtwinklig gebogenes Ableitungsrohr. Das so beschickte Kölbchen wird in ein auf 60 bis 80° geheiztes Wasserbad gestellt. Nach Entfernung des Petroläthers erhitzt man das Wasserbad zum Kochen und leitet durch das Kölbchen noch 10 Minuten lang Wasserstoff. Darauf lässt man den abgetrockneten Kolben noch 1 Stunde über Schwefelsäure stehen und wiegt ihn sodann. Die auf diesem Wege, beziehungsweise die mit dem so gewonnenen Fett erhaltenen Werthe stelle ich mit den der ersten Arbeit [1]) entnommenen Zahlen für die Refractometerconstanten in folgender Tabelle zusammen:

Feinheits-Bezeichnung	Weizenmehl			Roggenmehl		
	Fett-gehalt %	Jodzahl des Fettes	Refractometer-constante des Fettes bei 25°	Fett-gehalt %	Jodzahl des Fettes	Refractometer-constante des Fettes bei 25°
00	0,60—0,61	99,02	91,5—93,5	—	—	—
0	0,68—0,72	106,50—106,70	90,5—92,0	0,39—0,42	121,4	77,0—78,5
I	0,80—0,87	107,70	86,5—91,0	0,71—1,22	121,9—125,5	77,0—78,0
II	0,96	112,30	84,0—88,0	—	—	78,0—79,5
III	1,17	114,50	82,5—83,0	—	—	81,0—81,5
IV	1,75	117,1—118,9	75,5—82,5	—	—	—
V	—	—	74,0—75,5	—	—	—
Kleie	4,02	121,1—123,2	74,0—75,0	2,18	126,3	84,5—87,0

Die vorstehenden Werthe für den Fettgehalt und die Jodzahl sind bei der Untersuchung nur weniger Proben gefunden worden. Entgegen den bei den meisten anderen Fetten gemachten Erfahrungen [2]) nimmt beim Weizenmehlfett die Refractometerconstante bei steigender Jodzahl ab, eine Eigenthümlichkeit, die der Verfasser im Anschluss an Beob-

[1]) Die Gewinnung des Fettes erfolgte damals durch Aetherextraction des ungetrockneten Mehles, Ausziehen dieses Aetherextractes mit Petroläther und Trocknen des Petrolätherrückstandes im Wassertrockenschrank. Die in der ersten Arbeit mitgetheilten Jodzahlen des so erhaltenen Fettes sind niedriger als die in obiger Tabelle angegebenen.

[2]) Ueber die ich demnächst berichten werde.

achtungen bei anderen Fetten [1]) auf Oxydationsvorgänge zurückführt. Fett aus altem, feucht gewordenem Mehle zeigt eine niedrigere Jodzahl als das aus normalem Mehle.

V. Vedrödi [2]) fand, dass der Aschengehalt unverfälschten ungarischen Mehles zwischen 0,2 und 3,15 % schwankt und dass seine Höhe zur Feinheit des Mehles in einem ganz bestimmten Verhältniss steht. Er leitet aus seinen Beobachtungen den Vorschlag ab, den Aschengehalt direct zur Grundlage der Feinheitsnumerirung von Mehl zu machen. [3])

S. Cerkez [4]) wendet sich gegen diesen Vorschlag und stellt ihm seinerseits den anderen entgegen, den Fettgehalt des Mehles zur Basis einer systematischen Numerirung zu machen. Je gröber das Mehl ist, um so reicher ist es an Fett. Wie man sieht, bestätigen die oben mitgetheilten Beobachtungen von Spaeth diese Wahrnehmung.

Die einzelnen Mahlproducte von Weizen, hergestellt nach dem Verfahren der sogenannten Halbhoch-Müllerei, haben M. Dennstedt und F. Voigtländer [5]) analysirt. Hinsichtlich der speciellen analytischen Ergebnisse muss auf das Original verwiesen werden. Hier sei nur hervorgehoben, dass in der besprochenen Untersuchungsreihe der Preis der Backmehle fast genau proportional dem Stärkegehalt, der der Futtermehle proportional dem Gesammtgehalt an zuckerbildenden Kohlenhydraten ist. Letztere bestimmten die Verfasser durch Aufschliessen im Soxhlet-Topf, die Stärke nach ihrer colorimetrischen Methode. [6])

---

2. Auf Pharmacie bezügliche Methoden.

Von

H. Mühe.

Ueber die Untersuchung von Balsamen und Harzen. In einer umfangreichen, sehr interessanten Abhandlung theilen H. Beckurts

1) Diese Zeitschrift **35**, 484 (1896).
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893, S. 691.
3) Vergl. auch diese Zeitschrift **37**, 87 (1898).
4) Zeitschrift f. angew. Chemie 1895, S. 663.
5) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **2**, 228.
6) Vergl. diese Zeitschrift **35**, 620 (1896).

und W. Brüche[1]) die Resultate ihrer zahlreichen Versuche mit, welche den Zweck verfolgen, die Analyse der Harze und Balsame weiter auszubauen, da die erst seit verhältnissmässig kurzer Zeit eingeführten Untersuchungsmethoden dieser Drogen eine sichere Werthbestimmung nicht immer zulassen. Die Verfasser wollen durch ihre Veröffentlichung weiterhin eine Anregung zu Versuchen in gleicher Richtung geben, da es nur möglich ist durch zahlreiche zuverlässige Bestimmungen an Untersuchungsobjecten verschiedener Provenienz brauchbare Durchschnittszahlen zu erhalten, welche für die Werthbestimmung der genannten Drogen von Nutzen sind. Die Verfasser haben ausser den vom Arzneibuche für das Deutsche Reich vorgeschriebenen Prüfungsmethoden namentlich die Bestimmung der Säure-, Ester-, Verseifungs- und Jodzahl berücksichtigt und auch andere Untersuchungsmethoden von Bedeutung zur Beurtheilung von Balsamen und Harzen herangezogen.

Zur Bestimmung der Säurezahl wurde 1 *g* des Balsams oder des gepulverten Harzes in 95-procentigem Alkohol gelöst und die Lösung mit Halbnormal-Kalilauge unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator bis zur Röthung titrirt. Bei solchen Harzen, die nur zum Theil in Alkohol löslich sind, wurde die Lösung nebst Rückstand titrirt. Durch Sand, Holzstücke oder sonst verunreinigte Harze wurden in Alkohol gelöst, die Lösung durch ein gewogenes Filter filtrirt, der Rückstand mit Alkohol ausgewaschen, bei 100° C. getrocknet und sein Gewicht von dem des ursprünglichen Harzes abgezogen. In Alkohol nicht oder unvollkommen lösliche Harze wurden unter Zusatz von Aether oder durch Terpentinöl in Lösung gebracht, die Lösung wurde filtrirt und mit dem Rückstande wie oben verfahren.

Zur Bestimmung der Verseifungszahl wurde die Lösung von 1 *g* des Balsams oder Harzes in Alkohol mit 25 *cc* alkoholischer Halbnormal-Kalilauge 15 Minuten am Rückflusskühler gekocht und die überschüssige Lauge mit Halbnormal-Säure zurücktitrirt. Die Jodzahl wurde bestimmt durch Lösen von 1 *g* des Balsams oder Harzes in 50 *cc* Alkohol in einer Schüttelflasche, Versetzen mit so viel[2]) einer Hübl'schen Jodlösung, dass das Gemisch nach längerem Stehen rothbraun blieb und (nachdem vorher 10procentige Jodkaliumlösung zugesetzt war) Zurücktitriren

[1]) Archiv d. Pharmacie **230**, 64.

[2]) Zunächst wurden 25 *cc* zugesetzt und wenn Entfärbung eintrat noch mehr Jodlösung zugegeben.

des Jodüberschusses nach 24 Stunden mittelst Zehntelnormal-Natriumthiosulfatlösung.

Von den Forschern, die sich schon früher mit eingehenderen Untersuchungen von Balsamen und Harzen beschäftigt haben, sind zu nennen Ed. Hirschsohn[1]), welcher vorzugsweise die Löslichkeit der genannten Drogen in Flüssigkeiten wie Aether, Alkohol, Chloroform, Petroläther, und das Verhalten dieser Lösungen gegen Reagentien studirte, M. von Schmidt und F. Erban[2]), Mills[3]) A. Kremel[4]) und E. Dieterich[5]), welche versuchten die von Köttstorfer und v. Hübl zur Untersuchung von Fetten ausgearbeiteten Methoden zur Werthbestimmung von Balsamen und Harzen heranzuziehen. Die oft sehr von einander abweichenden Zahlen, welche die genannten Forscher bei der Bestimmung der Säure- und Verseifungszahl erhalten haben, sowie die von anderen Chemikern beobachtete Erscheinung, dass viele Harze sehr lange Zeit zur Verseifung erfordern, haben in jüngster Zeit K. Dieterich[6]) zu beachtenswerthen Versuchen veranlasst, die im Wesentlichen darin bestehen, dass er die von Henriques[7]) für die Verseifung der Fette auf kaltem Wegeemp fohlene Methode auf die Balsame und Harze übertrug. Als Ergebnisse seiner Studien hebt der Verfasser folgende allgemeine Punkte hervor:

1. Es ist falsch zur Analyse nur einen Theil des Harzes zu verwenden; alle Methoden müssen vielmehr darauf gerichtet sein, die Droge selbst zur Untersuchung zu bringen, weil sogar Lösen in Alkohol-Aether in der Wärme genügend ist, um Resultate hervorzubringen, welche nicht mehr der Zusammensetzung der ursprünglichen Droge entsprechen.
2. Es sind deshalb alle Methoden, welche mit Zurücktitration arbeiten, die also das Alkali als Lösungs- und als Bindungsmittel für Säure oder als Verseifungsmittel gleichzeitig benutzen, vorzuziehen.

---

[1]) Diese Zeitschrift **36**, 541 u. 803 (1897).

[2]) Sitzungsber. d. mathemat.-naturw. Klasse d. Kaiserl. Akad. d. Wissensch. Wien 1886. 94, II, 917; vergl. diese Zeitschrift **28**, 730 (1889).

[3]) Journ of the Society of chem. industry **5**, 221.

[4]) Notizen zur Prüfung der Arzneimittel 1889, S. 28.

[5]) Erstes Decenium der Helfenberger Annalen; vergl. diese Zeitschrift **27**, 531 (1888).

[6]) Helfenberger Annalen 1896, S. 105.

[7]) Zeitschrift f. angewandte Chemie 1895, S. 721; 1896, S. 221 und 423.

3. Verseifungsvorschriften auf kaltem Wege sind in der Regel zuverlässiger als solche auf heissem Wege, weil Zersetzungsproducte bei der ersten Methode ausgeschlossen sind.
4. Die allgemeinen, von den Fetten übertragenen Methoden sind allerdings für alle Harze anwendbar, aber es muss für jedes Harz die Methode — sei es zur Bestimmung der Säure-, der Ester- oder Verseifungszahl — dem Individuum besonders angepasst und dementsprechend gefasst werden.
5. Die Bestimmung der Ester- und Verseifungszahl ist stets so auszuführen, dass man einerseits die Säurezahl und andererseits die Verseifungszahl in zwei getrennten Versuchen feststellt: die Esterzahl ist dann als Differenz zu berechnen. Die Ermittelung der genannten Zahlen in einem Versuche muss als falsch bezeichnet werden, da die Titration bei den Harzen durch die dunkelgefärbten Lösungen gewisse Fehlerquellen mit sich bringt, die sich bei der letztgenannten Methode natürlich verdoppeln.
6. Alle Werthe sind auf die wasserhaltige, unveränderte Droge zu berechnen, und nicht, wie es üblich war, auf die bei 100° C. getrockneten Körper.
7. Die Jodzahl hat für die Harze untergeordnete Bedeutung und kann wegfallen, in einzelnen Fällen muss sie sogar wegfallen, da sie leicht zu unzutreffenden Schlüssen Anlass gibt.
8. Bei allen Titrationen ist in möglichster Verdünnung zu arbeiten und mit dem Wasserzusatz sehr vorsichtig zu verfahren, da derselbe unter Umständen Zersetzungen hervorrufen kann.
9. Die kalte und fractionirte Verseifung hat, ebenso wie bei den Fetten, zu einer Verbesserung in der Harzanalyse geführt. Der Unterschied gegenüber den Fetten besteht darin, dass letztere durch alkoholische Lauge allein, erstere — so weit kalt verseifbar — nur durch fractionirte Verseifung, d. h. durch Einwirkung von wässeriger und alkoholischer Lauge zusammen oder nach einander völlig verseift werden.
10. Alle quantitativen Methoden sind qualitativen Prüfungen vorzuziehen.
11. Da schon geringe Abänderungen und Abweichungen von der Methode erhebliche Differenzen hervorbringen, so ist die Methode, sei es zur Bestimmung der Säure- oder Verseifungszahl genau festzulegen. Uebereinstimmende Zahlen, soweit solche überhaupt bei

den ungleich zusammengesetzten Untersuchungsobjecten zu erwarten sind, werden nur dann erhalten, wenn nach bestimmt begrenzten Vorschriften untersucht wird.

Die Bestimmung der Säurezahl bei solchen Harzen, die nur aus Harzsäuren bestehen, respective die frei von Estern sind, führt der Verfasser auf kaltem Wege so aus, dass 1 *g* Harz mit 50 *cc* Petrolbenzin zur Lösung übergossen, mit 25 *cc* alkoholischer und 25 *cc* wässeriger Halbnormal-Kalilauge versetzt wird und 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen bleibt, alsdann wird je nach Umständen mit oder ohne Wasserzusatz zurücktitrirt.

Die Verseifungszahl ermittelt der Verfasser in zwei getrennten Versuchen: Zweimal je ein Gramm der Droge werden mit alkoholischer Halbnormal-Kalilauge übergossen, die eine Probe wird nach vierundzwanzigstündigem Stehen unter Wasserzusatz titrirt und ergibt die Harzzahl. Zu der anderen Probe wird alsdann noch wässerige Halbnormal-Kalilauge gefügt und die Titration unter Wasserzusatz nach Verlauf von weiteren vierundzwanzig Stunden vorgenommen, die so erhaltene Zahl stellt die perfecte Verseifungszahl dar. Wenn nun auch nicht durch die alkoholische Lauge ausschliesslich das Harz, durch die wässerige dagegen nur die gummösen Theile verseift werden, so hält es der Verfasser doch für interessant, die Unterschiede zwischen Harz- und Verseifungszahl, wie oben erwähnt, festzustellen; der Verfasser hat diese Art der Verseifung als fractionirte Verseifung bezeichnet.

Ich wende mich nun zu einer Besprechung der bei den einzelnen Balsamen von den verschiedenen Verfassern gefundenen Ergebnisse.

Balsamum Copaivae. H. Beckurts und W. Brüche[1]) haben 17 Copaivabalsame und zwar 11 von bekannter und 6 von unbekannter Provenienz untersucht. Bezüglich des specifischen Gewichts glauben die Verfasser, dass man hierdurch eventuell Verfälschung des Copaivabalsams mit Sassafrasöl, Terpentinöl, Kolophonium und fetten Oelen in den weitaus meisten Fällen nachweisen kann, dass die Bestimmung des specifischen Gewichts dagegen kein Kriterium der Reinheit eines Copaivabalsams bildet, wenn Verfälschungen mit Gurjunbalsam oder Ricinusöl vorliegen.

Die bei der Verdampfungsmethode gemachten Beobachtungen lehren, dass ein sonst normaler Copaivabalsam, welcher 10 Procent Ricinusöl

[1]) l. c.

enthält, einen schmierigen, bei Berührung mit dem Finger backenden Harzrückstand liefert.

L. Maupy[1]) schlägt zum Nachweis von Ricinusöl im Copaivabalsam folgendes Verfahren vor: 10 *g* des Balsams werden mit der gleichen Menge trockenen Aetznatrons in einer Silberschale vorsichtig erhitzt. Lässt sich nach dem Aufhören des Schäumens Caprylalkohol durch den Geruch erkennen, so ist die Gegenwart von Ricinusöl erwiesen. Wird die Schmelze mit etwa 50 *g* Wasser erwärmt, vom Unlöslichen abfiltrirt, das Filtrat mit einem Ueberschuss von Salpetersäure aufgekocht und heiss filtrirt, so scheidet sich bei Anwesenheit von Ricinusöl beim Erkalten Sebacinsäure aus, die aus ihrer heissen, wässerigen Lösung mittelst basischen Bleiacetats gefällt werden kann.

Die vom Deutschen Arzneibuch III vorgeschriebene Methode zur Prüfung des Copaivabalsams auf Gurjunbalsam[2]) — Verhalten der Lösung in Schwefelkohlenstoff zu Salpetersäure und Schwefelsäure — kann nach Beckurts und Brüche[3]) nur unter der Einschränkung zur Erkennung von Gurjunbalsam benutzt werden, dass beim Ausführen der Reaction sofort eine rein violette Färbung auftritt; denn die Verfasser haben auch reine Copaivabalsame beobachtet, die eine ähnliche Reaction geben, welche sich nur in so fern von der des Gurjunbalsams unterscheidet, als der violetten Färbung eine rothbraune vorausgeht.

Bei der Ausführung der sogenannten Wasserprobe des Deutschen Arzneibuches III haben die Verfasser in einem Falle Schaumbildung[4]), in einem anderen Falle Schaumbildung und Färbung der Balsamschicht, in einem dritten Falle anhaltende Schaumbildung bei Copaivabalsamen beobachtet, die auf Grund anderer Prüfungen zu beanstanden waren. Die Verfasser halten deshalb solche Balsame, die beim Schütteln mit Wasser Schaumbildung zeigen, für verdächtig, dagegen verlangen sie nur eine blanke obere Balsamschicht, während die wässerige Schicht durch den Gehalt des Balsams an ätherischem Oel häufig trübe ist.

---

[1]) Journ. de Pharm. et de Chim. **29**, 362; durch Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **48**, 290.

[2]) Vergl. auch diese Zeitschrift **36**, 806 (1897).

[3]) l. c.

[4]) Das Deutsche Arzneibuch III sagt nichts von einem sich bildenden Schaum, sondern fordert nur das Blanksein der Balsam- wie auch der wässerigen Schicht.

Die Säure-, Ester- und Verseifungszahlen des Copaivabalsams und einiger häufiger benutzten Fälschungsmittel, wie solche von verschiedenen Autoren gefunden wurden, finden sich in nachstehender Tabelle.

Namen der Droge	v. Schmidt und Erban			Kremel			E. Dieterich			Mills			Beckurts und Brüche		
	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl
Kolophonium	146	21	167	157 bis 173	0	—	157 bis 176	0	0	179	8	187	173 bis 186	7 bis 12	179 bis 193
Terebinth. veneta	69	29	98	70	0	—	78	0	—	—	—	—	76 bis 101	3 bis 6	81 bis 101
Balsam. Copaiv. Ostind. s. Gurjun.	—	—	—	5,8 bis 20	0	—	6,5 bis 7,4	10,3 bis 11,2	16,8 bis 18,6	—	—	—	8,7	0	—
Balsam. Copaivae Para	—	—	—	29,6	0	—	52 bis 53	0		—	—	—	38 bis 87	2	40 bis 87
Balsam. Copaivae Maracaibo	—	—	—	73 bis 76	0	—	73,7 bis 94,3	6,5 bis 7	84,2 bis 100,8	—	—	—	87 bis 98	5 bis 19,7	83 bis 112

Beckurts und Brüche erhielten bei der Bestimmung der Jodzahl[1]) in Copaivabalsamen gut übereinstimmende Zahlen, und zwar zeigten 13 von 17 untersuchten Balsamen Jodzahlen, die zwischen 140 und 160 liegen; E. Dieterich[2]) erhielt dagegen folgende Jodzahlen:

Balsamum Copaivae Maracaibo = 113,60—248,68 26 Bestimmungen,
« « Ostindicum = 186,48—202,84 3 «
« « Para = 196,96—200,99 3 «

Diese Zahlen zeigen eine so wenig befriedigende Uebereinstimmung mit den von Beckurts und Brüche mitgetheilten Werthen, dass man mittelst der Jodzahl Verfälschungen von Copaivabalsamen kaum nachweisen kann.

[1]) Zur Bestimmung der Jodzahl wurden etwa 0,5 *g* Balsam in 10 *cc* Chloroform gelöst, die Lösung mit 25 *cc* Jodlösung versetzt und nach 24 Stunden das überschüssige Jod mit Natriumthiosulfatlösung zurücktitrirt.

[2]) l. c. 13.

Balsamum Peruvianum. H. Beckurts und W. Brüche[1]) theilen als Untersuchungsergebniss von 15 Perubalsamen — 6 von unbekannter und 9 von bekannter Provenienz — mit, dass 12 dieser Drogen die Salpetersäureprobe, wie sie das Deutsche Arzneibuch III aufgenommen hat, nicht aushielten. Da sich unter diesen Balsamen nur 3 befanden, die sich auf Grund anderer Prüfungsmethoden als gefälscht erwiesen, während die eingehende Prüfung der verbleibenden Balsame deren Reinheit ergab, so halten die Verfasser die Salpetersäureprobe des Deutschen Arzneibuches III für die Praxis für zu weit gehend. Wenn auch im Handel Perubalsame vorkommen, deren Petrolbenzinauszug mit Salpetersäure eine rein gelbe Farbe gibt, so liefern doch eine grosse Anzahl der im Handel befindlichen unzweifelhaft echten Balsame Petrolbenzinauszüge, deren Verdampfungsrückstand sich beim Befeuchten mit Salpetersäure bläulich bis blaugrün färbt, die Farbe tritt freilich in wesentlich geringerem Maasse auf wie bei den verfälschten Balsamen. Auch Gehe & Co.[2]) haben beobachtet, dass sehr oft zweifellos echte Balsame vorkommen, die bei der Salpetersäureprobe zuerst immer eine grüne bis blaugrüne Färbung annehmen, die erst nach einigen Secunden in die rein gelbe übergeht, so dass die Reaction nicht geeignet ist, als unbedingtes Kriterium der Reinheit eines Perubalsams zu gelten.

Das specifische Gewicht der von Beckurts und Brüche untersuchten Perubalsame gab (mit einer Ausnahme) zu Beanstandungen keinen Anlass. Gemische von Perubalsam mit je 10 % Styrax und Tolubalsam, Ricinusöl, Copaivabalsam und venetianischem Terpentin zeigten, mit Ausnahme des mit Styrax und Tolubalsam hergestellten Gemisches, eine starke Erniedrigung des specifischen Gewichts, so dass man aus diesem unter Umständen auf eine eventuelle Verfälschung mit Ricinusöl, Copaivabalsam, Terpentin schliessen kann. Gehe & Co.[3]) haben noch keinen gefälschten Balsam beobachtet, der das vorgeschriebene specifische Gewicht gehabt hätte, da alle diese Producte wesentlich leichter waren; die Verfasser sind deshalb der Ansicht, dass man mittelst der vom Deutschen Arzneibuche III aufgenommenen Proben, unter Berücksichtigung des specifischen Gewichts, auch ohne die Petroläther-Salpetersäureprobe, eine zuverlässige Untersuchung des

[1]) l. c.
[2]) Handelsbericht von Gehe & Co. 1894, September, 6.
[3]) Handelsbericht von Gehe & Co. 1892, September, 7.

Perubalsams ausführen kann. Fr. Musset[1]) hat dagegen drei verfälschte Balsame untersucht, deren specifisches Gewicht 1,159, 1,152, 1,151 betrug; dieselben waren jedenfalls durch Auflösen von Tolubalsam oder Benzoë oder beiden zugleich im Perubalsam ohne Anwendung eines Lösungsmittels hergestellt; der schwerste von diesen Balsamen war in der Kälte krystallinisch und floss mit rauher Oberfläche. Gehe & Co.[2]) halten, trotz der Beobachtung Musset's, das specifische Gewicht des Perubalsams für ein sehr wichtiges Hülfsmittel bei Beurtheilung desselben, da nach den reichen, praktischen Erfahrungen der Autoren ein gefälschter Balsam mit richtigem specifischem Gewicht eine dickflüssige, zähe, theilweise sogar stückige Beschaffenheit besitzt, die ihn sofort als verdächtig erscheinen lässt.

Das vom Deutschen Arzneibuch III vorgeschriebene Verhalten des Perubalsams gegen ein gleiches Volumen 90 procentigen Alkohols hat nach Beckurts und Brüche[3]) für die Beurtheilung eines Perubalsams überhaupt keinen Werth, da sowohl die reinen Balsame wie auch die zu Controlversuchen hergestellten Mischungen blanke, theilweise opalisirende Lösungen geben. Auch das Verhalten der Perubalsame und der Balsamgemische gegen Schwefelkohlenstoff ist nach den Verfassern nicht geeignet, Verfälschungen mit Sicherheit erkennen zu lassen. Das Resultat der Schwefelsäureprobe war bei allen Balsamen normal. Controlversuche zeigten, dass eventuell zur Erkennung von Verfälschungen die Färbung und Beschaffenheit des über die Mischung von Balsamen und Schwefelsäure gegossenen kalten Wassers nach dem Mischen benutzt werden kann.

Die Ammoniakschüttelprobe wurde von den Verfassern in einem 10 *mm* weiten Reagirrohr unter Anwendung von 100 kräftigen Schüttelschlägen ausgeführt; bezüglich der Vorschrift des Deutschen Arzneibuchs III vermissen die Verfasser eine genau begrenzte Fassung, da sowohl die Weite des Reagirrohrs, als auch die Anwendung der Kraft beim Schütteln von grossem Einfluss sind, ausserdem ist es nöthig eine Zeitdauer zu bestimmen, während welcher die Beobachtung eines eventuell entstehenden Schaumes geschehen muss.

Das vom Deutschen Arzneibuch III zur Untersuchung herangezogene Verhalten von Kalkhydrat gegen Perubalsam halten die Verfasser in

[1]) Pharm. Centralhalle **34**, 720.

[2]) Handelsbericht von Gehe & Co. 1894, September, 6.

[3]) l. c.

Verbindung mit anderen Prüfungsvorschriften für geeignet zur Werthbestimmung der Droge.

Wimmel[1]) hat Bedenken gegen die Anwendung der Kalkprobe, weil man sich auf die Beschaffenheit des Kalkes nicht verlassen könne. Nach Fr. Musset[2]) liegt das Misslingen der Kalkprobe hauptsächlich daran, dass man nicht feststellen kann, ob man mit pulverigem Calciumoxyd, mit welchem der Versuch nicht gelingt, oder mit Hydroxyd zu thun hat, er empfiehlt deshalb den gelöschten Kalk unter Wasser aufzubewahren. Bei der Ausführung des Versuches mischt man etwa gleiche Theile steifen Kalkbreies und des zu untersuchenden Balsams; bei solchen Drogen, die mit sauren Harzen verfälscht sind, wird die Masse sofort krümelig und verwandelt sich beim Erwärmen in trockne, zu Pulver verreibbare Brocken. Das dem Kalkhydrat beigemengte Wasser soll nicht hinderlich sein. Nach den Beobachtungen von Gehe & Co.[3]) ist es durchaus erforderlich, dass man, um einigermaassen übereinstimmende Resultate zu erhalten, die vorgeschriebenen Gewichtsmengen genau innehält. Im Uebrigen glauben die Verfasser, dass die Kalkprobe unbestreitbaren Werth hat, dass sie aber in der Hand von nicht gewandten Arbeitern zu ganz falscher Beurtheilung des Perubalsams führen kann. Nachdem Fr. Musset[4]) 10 Balsamproben untersuchte, die bei der Kalkprobe erhärteten, sich aber auf Grund anderer Prüfungsmethoden als vollkommen rein erwiesen, verwirft auch Musset diese Probe, da sie leicht zu falschen Schlüssen führen kann. Bemerken will ich noch, dass die Balsame, nachdem sie in Alkohol (1 : 9) gelöst und die klaren Lösungen durch Abdampfen von Alkohol befreit waren, mit Kalkhydrat nicht mehr erhärteten; die Bestimmung des in Alkohol unlöslichen Antheils ergab eine normale Menge.

Ausser den vom Deutschen Arzneibuch III vorgeschriebenen Prüfungsmethoden haben Beckurts und Brüche[5]) auch die Dennersche Methode[6]) bei der Untersuchung des Perubalsams benutzt, aber hierbei wenig befriedigende Resultate erhalten.

---

1) Pharm. Centralhalle **34**, 720.
2) ibidem.
3) Handelsbericht von Gehe & Co. 1894, September, 6.
4) Pharm. Centralhalle **36**, 76.
5) l. c.
6) Pharm. Centralhalle **28**, 527; diese Zeitschrift **28**, 254 (1889).

Dagegen erhielten die Verfasser bei der Bestimmung der Säure-, Ester-, Verseifungs- und Jodzahl recht gut übereinstimmende Werthe. Die Jodzahl ist von den Verfassern zuerst zur Werthbestimmung des Perubalsams benutzt worden und schwankte bei der Untersuchung von 13 reinen Perubalsamen innerhalb der engen Grenzen von 38,01 bis 41,59.

E. Dieterich[1]) erhielt dagegen bei 15 Perubalsamen Jodzahlen, die ein bei weitem weniger günstiges Resultat lieferten, da sie von 48,00 bis 68,60 schwankten.

Beckurts und Brüche führen die Bestimmung der Jodzahl nach der bei fetten Oelen gebräuchlichen Methode aus. 0,3 bis 0,5 *g* Balsam löst man in Chloroform und lässt die Jodlösung 24 Stunden auf die Balsamlösung einwirken, nach dieser Zeit ist die Jodzahl constant. Bei der Titration des überschüssigen Jods mittelst Natriumthiosulfatlösung erschweren die im Perubalsam enthaltenen Farbstoffe die Erkennung der Endreaction; doch erhält man nach einigen Versuchen die erforderliche Uebung, um den Endpunkt zu erkennen.

Die Titrationen zur Bestimmung der Säure- und Verseifungszahlen lieferten den Verfassern die am besten übereinstimmenden Resultate, wenn die einprocentigen spirituösen Lösungen der Balsame unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator titrirt wurden.

K. Dieterich[2]) empfiehlt bei der Bestimmung der Säurezahl des Perubalsams in möglichster Verdünnung zu arbeiten, da der Farbenumschlag alsdann weit besser zu sehen ist; auch soll es die Titration erleichtern, wenn man gegen Ende des Versuches noch einige Tropfen des Indicators zusetzt und so lange titrirt, bis nach dem Absetzen der braunen Flocken die überstehende Schicht deutlich roth gefärbt erscheint. Das Absetzen der fein vertheilten Ausscheidungen, die bei der Farbenreaction störend wirken, geht gegen Ende der Reaction schnell und leicht vor sich, so dass man schon am Verhalten dieser Flocken das Ende erkennen kann. Von allen Indicatoren, die der Verfasser angewandt hat, lieferte das Phenolphtaleïn den schärfsten Umschlag. Die Bestimmung der Säurezahl führt Dieterich in folgender Weise aus:

1 *g* Perubalsam löst man in 200 *cc* absoluten Alkohols und titrirt mit alkoholischer Zehntelnormal-Kalilauge unter Anwendung von Phenol-

1) l. c.
2) l. c. 84.

phtaleïn als Indicator. Versuche, die der Verfasser anstellte, um eine directe Titration der Balsamlösung zu vermeiden und so einer verseifenden Wirkung der alkoholischen Kalilauge entgegen zu treten, ergaben keine befriedigenden Resultate.

Zur Bestimmung der Verseifungszahl hat Dieterich manigfache Versuche angestellt und ausführlich besprochen, ich muss jedoch dieserhalb auf das Original verweisen. Erwähnen will ich, dass alle Methoden die auf der Verseifung des Perubalsams in der Wärme beruhen, zu niedere Zahlen ergaben, wobei es unentschieden bleiben muss, ob in der Wärme überhaupt keine vollständige Verseifung erfolgt, oder ob Rückzersetzung eintritt. Der Verfasser gibt deshalb der Verseifung auf kaltem Wege den Vorzug und bezeichnet die auf heissem erhaltenen Zahlen als nur partielle. Bei der Titration der alkoholischen Verseifungsflüssigkeiten hat der Verfasser eine, wie es scheint, bis jetzt noch nicht beobachtete Fehlerquelle bemerkt. Es setzte sich nämlich bei der Abkühlung nach beendeter Verseifung regelmässig ein in Alkohol unlöslicher, in Wasser jedoch löslicher Niederschlag zu Boden, der bei seiner harzigen Beschaffenheit während der Titration freies Alkali so fest hielt, dass es nicht einmal durch heissen Alkohol vollständig ausgezogen werden konnte. Nach beendeter Titration färbte sich dieser Bodensatz von selbst wieder roth, so dass die Flüssigkeit abgegossen und der Bodensatz in Wasser gelöst werden musste; diese wässerige Lösung verbrauchte über 4 *cc* Normalsäure zur Sättigung. Beobachtet man direct nach der Titration solche Flüssigkeiten nicht weiter, so muss man unter Umständen viel zu hohe Verseifungszahlen erhalten. Dieterich hält die wasserlösliche, ausgeschiedene Harzmasse für das Kalisalz des Peruresitannols. Für die Bestimmung der Verseifungszahl des Perubalsams wendet der Verfasser folgende Methode an: Man bringt 1 *g* Perubalsam in einen Kolben von 500 *cc* Inhalt, setzt 50 *cc* Petrolbenzin (specifisches Gewicht 0,700 bei 15° C.) und 50 *cc* alkoholische Halbnormal-Kalilauge zu und lässt unter öfterem Umschütteln gut verschlossen 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Nach Verlauf dieser Zeit fügt man 300 *cc* Wasser zu, schüttelt gut um, bis sich die am Boden ausgeschiedenen, dunklen Kalisalze gelöst haben, und titrirt unter fortwährendem Umschwenken mit Halbnormal-Schwefelsäure zurück, unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator. Die Anzahl der gebundenen Cubikcentimeter Kalilauge gibt mit 28 multiplicirt, die Verseifungszahl.

Diese grosse Verdünnung mit Wasser hat der Verfasser gewählt, um den Umschlag von Roth in Gelb deutlich erkennen zu können. Gegen Ende der Reaction wartet man, bis sich beide Schichten im Kolben getrennt haben und beide rein gelb geworden sind. Ein zur Controle zugesetzter Tropfen des Indicators darf an der Einfallstelle keinerlei Röthung mehr hervorrufen. Zur Orientirung ist es rathsam, sich eine zweite benzin-alkoholische Verseifungsflüssigkeit mit 300 *cc* Wasser, aber ohne Indicator, zum Vergleich der Farbe herzustellen. Nach beendeter Titration ist die Farbe der titrirten Flüssigkeit dieselbe gelbe wie die der noch untitrirten ohne Indicator.

Die Esterzahl wird erhalten durch Subtraction der Säure- von der Verseifungszahl.

In beifolgender Tabelle habe ich die von den einzelnen Forschern erhaltenen Grenzwerthe der Säure-, Ester- und Verseifungszahlen des Perubalsams zusammengestellt.

Säure-, Ester- und Verseifungszahlen des Perubalsams.

	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungs-zahl
Kremel	40,4—49,4	181,1—199,2	230,2—240,0
E. Dieterich	50,4—58,8	196,0—201,6	246,9—254,8
Gehe & Co	17,7—36,7	212,7—258,8	240,5—283,0
Beckurts u. Brüche	42,4—61,8	185,4—206,8	241,2—259,6
K. Dieterich	68,00—75,00	188,2—196,8	260,4—268,8

Aus den von Beckurts und Brüche und auch von K. Dieterich angestellten Controlversuchen mit selbst hergestellten Balsammischungen geht hervor, dass je nach der Menge der Verfälschung die Säurezahl steigt, während die Verseifungszahl zurückgeht, hierdurch resultirt alsdann bei der Berechnung eine sehr niedrige Esterzahl.

Zur weiteren Prüfung des Perubalsams bestimmt K. Dieterich[1]) den ätherunlöslichen Antheil, sowie das Cinnameïn und den Harzester. Zur Bestimmung des ätherunlöslichen Antheils erwärmt man 1 *g* Perubalsam in einem kleinen Kolben oder Becherglase mit Aether, filtrirt durch ein gewogenes Filter und wäscht mit Aether so lange aus, als derselbe noch gefärbt erscheint und 1 Tropfen, auf einem Uhrglase verdunstet, einen Rückstand hinterlässt. Der Rückstand wird dann bei 100° C. getrocknet und gewogen. Sieben garantirt reine Perubalsame des Handels ergaben 1,54 bis 2,92 % ätherunlöslichen Antheil. Die angestellten Controlversuche ergaben bei 20 Bestimmungen, dass der ätherunlösliche Antheil für sich nicht genügt, um einen Perubalsam als gefälscht zu bezeichnen, jedenfalls geht aber aus der vom Verfasser aufgestellten Tabelle, auf die ich hier verweise, hervor, dass ein Balsam, dessen ätherunlöslicher Antheil unter 1 % liegt, verdächtig ist.

Die Bestimmung des Cinnameïns schliesst sich an die des ätherunlöslichen Antheils an, indem die ätherische Flüssigkeit, welche als Filtrat von der Bestimmung des ätherunlöslichen Antheils herrührt, in einem Scheidetrichter einmal mit 20 *cc* einer zweiprocentigen Natronlauge ausgeschüttelt und sorgfältig getrennt wird[2]). Die ätherische, gelbe Lösung lässt man freiwillig verdunsten und stellt sie über Nacht in einen Exsiccator. Man wiegt am Morgen das erste Mal, am Abend das zweite Mal und nimmt das Mittel beider Zahlen, wie sie die Wägung nach 12 und 24 Stunden ergab, als Befund an.

Zur Bestimmung des Harzesters fällt man die von der ätherischen Flüssigkeit getrennte, braune, alkalische Harzlösung mit verdünnter Salzsäure aus, spült auf ein gewogenes Filter und wäscht unter Anwendung der Saugpumpe auf Chlorreaction aus; das Harz wird bei 80° C. getrocknet und gewogen. Bei der Berechnung gibt Dieterich den Procentgehalt des Perubalsams an Harzester, an Cinnameïn und das Verhältniss beider zu einander an. Acht reine Balsame, in der beschriebenen Weise untersucht, lieferten folgende Grenzwerthe:

---

[1]) l. c.

[2]) Ein einmaliges Ausschütteln genügt vollkommen um den Harzester zu lösen, ein wiederholtes Ausschütteln ist auch deshalb nicht möglich, weil nach den Beobachtungen des Verfassers Emulsion eintritt.

Harzester = 20,56—28,46 %
Cinnameïn = 65,50—75,60 «
Verhältniss beider = 1 : 2,2 — 1 : 3,6.

Aus den vom Verfasser mitgetheilten Zahlen geht ferner hervor, dass bei den untersuchten Sorten Perubalsam der Cinnameïngehalt um so höher ist, je niedriger sich der des Harzesters stellt. Da der die flüssige Beschaffenheit des Perubalsams bedingende Zimmtsäurebenzylester auch sehr wahrscheinlich der hauptsächlich wirkende Körper ist, so muss man einen Balsam mit hohem Cinnameïngehalt vor anderen vorziehen. Die Cinnameïnbestimmung würde, sofern sich die von Dieterich erhaltenen Resultate auch bei der Untersuchung von anderen Perubalsamsorten bestätigen, ein werthvolles Mittel zur Beurtheilung eines Balsams bilden. Das normale Verhältniss von Harzester zu Cinnameïn ergibt sich dann durchschnittlich als 1 : 3 innerhalb der Grenzen 1 : 2,2 und 1 : 3,6.

Auch Gehe & Co.[1]) sind der Ansicht, dass die Höhe des Cinnameïngehaltes des Balsams ausschlaggebend für seine Güte ist. Gehe & Co. halten es aber für genügend, wenn in der Praxis nur das Cinnameïn quantitativ bestimmt und identificirt wird. Die Autoren ziehen es bei der Cinnameïnbestimmung vor einen aliquoten Theil der ätherischen, über der alkalischen Harzlösung stehenden Cinnameïnlösung zu verdunsten. Die Flüchtigkeit des Cinnameïns ist nach den Erfahrungen der Verfasser nicht so bedeutend als man annimmt, aber abhängig von der Form der Gefässe. So verloren zum Beispiel 0,591 *g* Cinnameïn im Erlenmeyer'schen Kölbchen eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt nur 0,70 %, auf dem Uhrglase dagegen 2,6 %. Verdunstet man dagegen nach K. Dieterich bei gewöhnlicher Temperatur, so erhält man zu hohe Resultate, weil das Cinnameïn, selbst nach vierundzwanzigstündigem Stehen über Schwefelsäure, hartnäckig Spuren von Aether gelöst zurückhält. Die Verfasser schlagen deshalb vor, die ätherische Cinnameïnlösung unter Anwendung der gebotenen Vorsichtsmaassregeln in der Wärme zu verdunsten und bei der Berechnung eine Correctur anzubringen.

Aus einer Abhandlung über die Untersuchung der Früchte von Myroxylon Pereirae und den weissen Perubalsam von H. Germann[2]) kann ich hier nur erwähnen, dass die Früchte der ge-

---

[1]) Gehe & Co. Handelsbericht 1897, April, 7.
[2]) Archiv d. Pharmacie **234**, 641.

nannten Pflanze keine auch im gewöhnlichen Perubalsam vorkommenden Bestandtheile enthalten und muss betreffs der Einzelheiten auf das Original verweisen.

Balsamum Tolutanum. Das Deutsche Arzneibuch III gibt Vorschriften zur Prüfung des Tolubalsams nicht, sondern beschränkt sich darauf Identitätsreactionen ausführen zu lassen. Von den Verfälschungsmitteln kommt hauptsächlich Kolophonium in Betracht. Versuche von Beckurts und Brüche[1]) Kolophonium mittelst der Säure-, Ester-, Verseifungs- und Jodzahl im Tolubalsam nachzuweisen, ergaben ein negatives Resultat, wenn es sich um Verfälschungen unter 20 % handelt.

Dagegen gelang es den Verfassern mittelst der von Schmidt angegebenen Reaction noch 5 % Kolophonium im Tolubalsam nachzuweisen, wenn die Reaction in folgender Weise ausgeführt wurde: 0,5 *g* des Balsams lässt man mit 25 *cc* Schwefelkohlenstoff unter öfterem Umschütteln 30 Minuten stehen, filtrirt und verdunstet das Filtrat in einer Porzellanschale. Kolophonium gibt sich im Verdunstungsrückstande schon durch den Geruch zu erkennen, sowie durch die grüne Färbung, wenn man in die Lösung des Rückstandes einige Tropfen Schwefelsäure einfliessen lässt.

Ed. Hirschsohn[2]) gründet den Nachweis von Kolophonium im Tolubalsam auf das Verhalten des Petrolätherauszuges des Balsams gegen Kupferacetatlösung (1 Kupferacetat 1000 Wasser[3]). Zur Ausführung des Versuches schüttelt man den zu untersuchenden Tolubalsam — die anzuwendende Menge desselben ist nicht angegeben — mit der vier- bis fünffachen Menge Petroläther etwa 10 bis 15 Minuten gut durch und filtrirt. Das Filtrat, welches bei reinem Tolubalsam farblos ist, schüttelt man kräftig mit einem gleichen Volumen einer wässerigen Kupferacetatlösung von der angegebenen Concentration, hierbei darf keine grüne Färbung des Petroläthers eintreten. Der Verfasser konnte auf die angegebene Weise noch 10 % Kolophonium im Tolubalsam nachweisen.

Diese Mittheilungen über die einzelnen Balsame werden in einem der nächsten Hefte fortgesetzt werden.

---

[1]) l. c.

[2]) Pharm. Zeitschrift f. Russland **34**, 513.

[3]) Ueber die Darstellung der Kupferacetatlösung siehe diese Zeitschrift **36**, 542 (1897).

4. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

H. Bayerlein.

Zum Nachweis von Aloë bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen schlägt Pierre Apéry[1]) die Einwirkung von Eisenchlorid auf das Gummiharz als Erkennungs-Reaction vor.

Das zu untersuchende Material wird mit Alkohol extrahirt, der filtrirte alkoholische Auszug wird zur Trockne verdampft, der Rückstand mit warmem Wasser aufgenommen, filtrirt und das Filtrat mit Bleiacetat gefällt. Aus dem Filtrat des Bleiniederschlages wird nach dem Concentriren auf dem Wasserbade der Bleiüberschuss durch Kochen mit kohlensaurem Natron entfernt und das Filtrat mit Essigsäure oder Salpetersäure neutralisirt. Bei Gegenwart von Aloë gibt diese Flüssigkeit auf Zusatz einiger Tropfen einer verdünnten Eisenchloridlösung eine deutlich rothbraune Färbung, welche noch in einer Verdünnung von 1 Theil Aloë auf 2000—3000 Theile Wasser auftritt.

Nach Brouardel geben tannin- und phenolhaltige Substanzen, wie Kolanüsse, Arecanüsse etc. mit Eisenchlorid ebenfalls eine braunröthliche Färbung, da aber diese tonischen Mittel bei verbrecherischer Anwendung der Aloë zur Herbeiführung von Abortus gewöhnlich nicht zugleich Verwendung finden und andere Drastica, wie Sabina, Absynthium, abführende Gummiharze etc. die beschriebene Reaction nicht liefern, so erscheint die Methode als brauchbar zum gerichtlich-chemischen Nachweis von Aloë.

Den Nachweis von Blut mit Hülfe der Photographie bespricht Jeserich[2]) in einer Abhandlung über die Photographie im Dienste der Criminaljustiz, auf die im Uebrigen nur verwiesen werden kann. So soll sich abgewischtes Blut an Messern, Beilen etc. auf dem Photogramm erkennen lassen, indem in Folge der intensiven Beleuchtung die Wischstreifen deutlich zum Vorschein kommen.

Dass man Menschenblut von Thierblut an der Grössenverschiedenheit der Blutkörperchen unterscheiden könne, ist mehrfach behauptet und eben so oft bestritten worden. Nach Jeserich ist der Nachweis, dass Menschenblut vorliegt mit Sicherheit zu führen. Von Säugethieren haben nur das Kameel und der Elephant grössere Blutkörperchen als der Mensch; wo der ersten beiden Blut ausgeschlossen ist, wie für gewöhnlich bei uns, ist mit Sicherheit zu sagen, es liegt Menschenblut vor, sobald die Blutkörperchen $^{78}/_{10000}$ *mm* gross sind.

1) Mitth. d. Soc. Imp. de Med. in Constantinopel; durch Zeitschrift des allgem. österr. Apotheker-Vereins **50**, 766.
2) *Pharm.* Centralhalle **32**, 708.

Zur Hübl'schen Jodadditions-Methode.

Von

J. J. A. Wijs.

Schweitzer und Lungwitz[1]) und Waller[2]) haben gezeigt, dass bei Ausführung der Hübl'schen Jodadditions-Methode freie Säure entsteht. Erstere halten diese Säure für Jodwasserstoff und erklären ihre Entstehung durch eine substituirende Wirkung des Jodes auf das Fett. Deshalb subtrahiren sie eine der doppelten Säuremenge äquivalente Quantität Jodes von der totalen absorbirten Menge und finden auf diese Weise, was sie die correcte Jodzahl nennen. Wie wahrscheinlich eine solche Meinung a priori auch zu sein scheint, eine unbefangene Betrachtung der Zahlen muss sie bald als irrig erscheinen lassen. So kann man zum Beispiel zwar erwarten, dass die Grösse dieser Substituton vom Lösungsmittel beeinflusst wird; dass sie aber gerade soviel grösser oder kleiner werden wird, als die Addition durch Lösungsmittelveränderung kleiner oder grösser wird, ist doch wenigstens sehr unwahrscheinlich. Man vergleiche hierzu die Hübl'schen und die correcten Jodzahlen, erhalten in äthyl- und methyl-alkoholischer Lösung (l. c. S. 1031).

Schweitzer und Lungwitz halten die gebildete Säure für Jodwasserstoff, geben aber keinen Beweis dafür. Folgender Versuch deutet darauf hin, dass dem nicht so ist.

25 *cc* einer ganz frisch bereiteten Hübl'schen Lösung (die 43,80 *cc* einer $^{1}/_{10}$ Normal-Hyposulfitlösung zur Bindung des mittelst Jodkaliums frei gemachten Jodes verbrauchten und nach Zufügung von jodsaurem Kali noch 0,63 *cc* derselben Hyposulfitlösung zur Bindung des durch Säuren frei gemachten Jodes) wurden mit 15 *cc* Chloroform

[1]) Journ. of the soc. of chem. industry **14**, 130 u. 1030.

[2]) Chemiker-Zeitung 1895, S. 1786 u. 1831.

4. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

H. Bayerlein.

Zum Nachweis von Aloë bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen schlägt Pierre Apéry[1]) die Einwirkung von Eisenchlorid auf das Gummiharz als Erkennungs-Reaction vor.

Das zu untersuchende Material wird mit Alkohol extrahirt, der filtrirte alkoholische Auszug wird zur Trockne verdampft, der Rückstand mit warmem Wasser aufgenommen, filtrirt und das Filtrat mit Bleiacetat gefällt. Aus dem Filtrat des Bleiniederschlages wird nach dem Concentriren auf dem Wasserbade der Bleiüberschuss durch Kochen mit kohlensaurem Natron entfernt und das Filtrat mit Essigsäure oder Salpetersäure neutralisirt. Bei Gegenwart von Aloë gibt diese Flüssigkeit auf Zusatz einiger Tropfen einer verdünnten Eisenchloridlösung eine deutlich rothbraune Färbung, welche noch in einer Verdünnung von 1 Theil Aloë auf 2000—3000 Theile Wasser auftritt.

Nach Brouardel geben tannin- und phenolhaltige Substanzen, wie Kolanüsse, Arecanüsse etc. mit Eisenchlorid ebenfalls eine braunröthliche Färbung, da aber diese tonischen Mittel bei verbrecherischer Anwendung der Aloë zur Herbeiführung von Abortus gewöhnlich nicht zugleich Verwendung finden und andere Drastica, wie Sabina, Absynthium, abführende Gummiharze etc. die beschriebene Reaction nicht liefern, so erscheint die Methode als brauchbar zum gerichtlich-chemischen Nachweis von Aloë.

Den Nachweis von Blut mit Hülfe der Photographie bespricht Jeserich[2]) in einer Abhandlung über die Photographie im Dienste der Criminaljustiz, auf die im Uebrigen nur verwiesen werden kann. So soll sich abgewischtes Blut an Messern, Beilen etc. auf dem Photogramm erkennen lassen, indem in Folge der intensiven Beleuchtung die Wischstreifen deutlich zum Vorschein kommen.

Dass man Menschenblut von Thierblut an der Grössenverschiedenheit der Blutkörperchen unterscheiden könne, ist mehrfach behauptet und eben so oft bestritten worden. Nach Jeserich ist der Nachweis, dass Menschenblut vorliegt mit Sicherheit zu führen. Von Säugethieren haben nur das Kameel und der Elephant grössere Blutkörperchen als der Mensch; wo der ersten beiden Blut ausgeschlossen ist, wie für gewöhnlich bei uns, ist mit Sicherheit zu sagen, es liegt Menschenblut vor, sobald die Blutkörperchen $^{78}/_{10000}$ *mm* gross sind.

---

1) Mitth. d. Soc. Imp. de Med. in Constantinopel; durch Zeitschrift des allgem. österr. Apotheker-Vereins **50**, 766.
2) Pharm. Centralhalle **32**, 708.

Zur Hübl'schen Jodadditions-Methode.

Von

J. J. A. Wijs.

Schweitzer und Lungwitz[1]) und Waller[2]) haben gezeigt, dass bei Ausführung der Hübl'schen Jodadditions-Methode freie Säure entsteht. Erstere halten diese Säure für Jodwasserstoff und erklären ihre Entstehung durch eine substituirende Wirkung des Jodes auf das Fett. Deshalb subtrahiren sie eine der doppelten Säuremenge äquivalente Quantität Jodes von der totalen absorbirten Menge und finden auf diese Weise, was sie die correcte Jodzahl nennen. Wie wahrscheinlich eine solche Meinung a priori auch zu sein scheint, eine unbefangene Betrachtung der Zahlen muss sie bald als irrig erscheinen lassen. So kann man zum Beispiel zwar erwarten, dass die Grösse dieser Substituton vom Lösungsmittel beeinflusst wird; dass sie aber gerade soviel grösser oder kleiner werden wird, als die Addition durch Lösungsmittelveränderung kleiner oder grösser wird, ist doch wenigstens sehr unwahrscheinlich. Man vergleiche hierzu die Hübl'schen und die correcten Jodzahlen, erhalten in äthyl- und methyl-alkoholischer Lösung (l. c. S. 1031).

Schweitzer und Lungwitz halten die gebildete Säure für Jodwasserstoff, geben aber keinen Beweis dafür. Folgender Versuch deutet darauf hin, dass dem nicht so ist.

25 *cc* einer ganz frisch bereiteten Hübl'schen Lösung (die 43,80 *cc* einer $^1/_{10}$ Normal-Hyposulfitlösung zur Bindung des mittelst Jodkaliums frei gemachten Jodes verbrauchten und nach Zufügung von jodsaurem Kali noch 0,63 *cc* derselben Hyposulfitlösung zur Bindung des durch Säuren frei gemachten Jodes) wurden mit 15 *cc* Chloroform

---

1) Journ. of the soc. of chem. industry **14**, 130 u. 1030.

2) Chemiker-Zeitung 1895, S. 1786 u. 1831.

und 1 *g* Oel (Hübl'zahl 86) versetzt. Nach 10 Minuten war die Masse ganz entfärbt. Es wurden $^1/_4$ *l* Wasser und einige Cubikcentimeter Amylumlösung zugegeben, aber kein Jodkalium. Jodsaure Kalilösung gab jetzt keine Blaufärbung. Es war also Jodwasserstoff nicht vorhanden. Nachdem Jodkalium zugegeben war, wurde so viel Jod abgeschieden, dass 4,75 *cc* der Hyposulfitlösung zur Entfärbung nöthig waren. Es war also eine Quantität Säure gebildet äquivalent mit 4,75—0,63 = 4,12 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Hyposulfitlösung.

Bei diesem Wasserzusatz ohne Jodkalium wird alle Jodquecksilberverbindung präcipitirt. Man braucht sie aber nicht abzufiltriren, denn die gebildete, in der Lösung enthaltene, Säure wirkt auf sie nicht ein. Es fehlt aber diesem Experimente an absoluter Beweiskraft, weil Umsetzung von möglicherweise entstandenem Jodwasserstoff mit Sublimat nicht ausgeschlossen ist.

Waller hält die gebildete Säure für Chlorwasserstoff und erklärt dessen Bildung durch Einwirkung von frei werdendem Chlor (aus Sublimat und Jod) auf das Wasser des Alkohols; der dabei ausgeschiedene Sauerstoff soll das Fett oder den Alkohol oxydiren. Hierbei ist zu bedenken, dass, wenn Jod mit Sublimat reagirt, sich nicht freies Chlor sondern Jodchlorid bildet, wie auch schon Ephraim[1]) die Anwesenheit dieses Körpers in der Hübl'schen Lösung angenommen und sehr wahrscheinlich gemacht hat. Chlorjod kann aber aus Wasser keinen Sauerstoff frei machen. Die weiter mitzutheilenden Versuche sprechen auch gar nicht für diese Auffassung.

Es muss also eine andere Erklärung für diese Säurebildung gegeben werden. Folgendes scheint mir dazu geeignet. Das Jodchlorid der Hübl'schen Lösung wird vom Fett addirt unter Aufhebung der Doppelbindung. Wie bekannt spaltet sich aber aus dergleichen Additionsproducten leicht wieder Halogenwasserstoff ab (hier natürlich Chlorwasserstoff) unter Wiederherstellung der Doppelbindung.

Es fragt sich sogleich, ob diese neue Doppelbindung nochmals an der Addition theilnehmen werde. Eine definitive Antwort lässt sich a priori nicht geben. Jedenfalls ist die neue Doppelbindung nicht im gleichen Grade zur Chlorjodaddition befähigt als die ursprüngliche, weil eins von den beiden Kohlenstoffatomen schon ein Halogenatom trägt.

---

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1895, S. 254.

Ich werde versuchen die Wahrscheinlichkeit dieser Erklärung mittelst einiger Ueberlegungen und Experimente zu vergrössern.

I. Wird die freie Säure durch Abspaltung aus dem Chlorjodadditionsproduct gebildet, so wird dem Massenwirkungsgesetz gemäss, desto weniger Säure abgespalten werden, je grösser die Concentration derselben Säure im Medium, worin die Reaction vor sich geht, ist. Schon Waller hat gefunden, dass je älter die Hübl'sche Lösung, je kleiner die Säurebildung bei der Addition, und, wie er und Schweitzer und Lungwitz gezeigt haben, nimmt mit dem Alter auch der Säuregehalt zu. Ein gleicher Versuch wie der oben beschriebene weist darauf hin, dass es sich hier nur um Salzsäure handelt.

Dieser Einfluss der Säure geht deutlich aus folgendem Experiment hervor.

10 *cc* einer Lösung von 2,4535 *g* Erdnussöl in 100 *cc* Chloroform wurden zu je 25 *cc* verschieden saurer Hübl'scher Lösung gegeben. Das Resultat war folgendes:

Gehalt der Hübl'schen Lösung[1]	48,60 I 2,41 S	48,57 I 5,20 S	48,51 I 9,26 S	48,40 I 17,56 S	47,60 I 76,44 S
Absorbirtes Halogen in Cubikcentimetern $^1/_{10}$ Normal - Hyposulfitlösung	16,75	16,64	16,61	16,57	16,51
Gebildete Säure in Cubikcentimetern $^1/_{10}$ Normal-Hyposulfitlösung	2,56	2,05	1,75	0,97	0,30
Gebildete Säure in Procenten des absorbirten Halogens	15,3	12,3	10,5	5,85	1,8

Dieses Experiment gibt vielleicht eine Antwort auf die oben erwähnte Frage, ob die neue Doppelbindung wieder an der Addition theilnehme. Wie man sieht ist dort, wo relativ am meisten Halogenwasser-

[1]) Ich werde den Gehalt einer Hübl'schen Lösung immer durch zwei Zahlen angeben. Erstere mit Beifügung des Buchstabens I bedeutet die Anzahl Cubikcentimeter $^1/_{10}$ Normal-Hyposulfitlösung, welche zur Bindung des freien Halogens und des Chlorjodes in 25 *cc* der Lösung nöthig ist; letztere mit Beifügung des Buchstabens S die Anzahl Cubikcentimeter derselben Hyposulfitlösung, welche zur Bindung des nach Beendigung der ersten Titration durch Zufügung von jodsaurer Kalilösung abgeschiedenen Jodes nöthig ist, das heisst also den Gehalt an freier Säure in 25 *cc*.

stoff abgespalten ist, auch absolut am meisten Halogen addirt. Die Differenzen sind aber bei der Säure bedeutend (± 9 mal) grösser als beim absorbirten Halogen. Falls dies also die richtige Deutung dieser Erscheinung ist, würde beim Erdnussöl unter diesen Umständen ± 11 % der neu gebildeten Doppelbindung wieder Chlorjod addiren. Ob dies wie die Säureabspaltung als Gleichgewichtserscheinung aufgefasst werden soll, oder ob man es verschiedener Constitution der im Fett vorhandenen Fettsäuren zuschreiben soll, muss vorläufig dahin gestellt bleiben.

II. Die aus dem Chlorjodadditionsproducte abgespaltene Säuremenge muss beim selben Fett mit gleich saurer Hübl'scher Lösung der absorbirten Chlorjodmenge proportional sein. Fügt man nicht mehr Fett zu, als der vorhandenen Chlorjodmenge entspricht, so ist natürlich die gebildete Säuremenge auch dem Fettquantum proportional; bei grösseren Fettmengen bleibt nur die Proportionalität mit dem absorbirten Chlorjod.

Der Versuch ergab folgendes Resultat:

Je 25 *cc* Hübl'scher Lösung (48,61 I und 2,41 S) wurden versetzt mit 20 *cc* Chloroform und

Gramm Erdnussöl	1,000	0,650	0,400	0,250	0,150	0,100
Absorbirtes Halogen in Cubikcentimetern $^1/_{10}$ Normal-Hyposulfitlösung	48,61	43,51	27,46	17,21	10,28	6,91
Gebildete Säure in Cubikcentimetern $^1/_{10}$ Normal-Hyposulfitlösung .	5,08	4,94	3,41	2,24	1,28	0,80
Gebildete Säure in Procenten des absorbirten Halogens . . .	10,5	11,4	12,4	13,0	12,5	11,6

Dass die Procentzahlen nicht vollkommen gleich sind, findet einerseits seine Erklärung darin, dass zwar die Anfangsconcentration der Säure in allen Fällen dieselbe war, nicht aber die Endconcentration; andererseits ist der Einfluss der Beobachtungsfehler auf die berechnete Procentzahl bei den Versuchen mit den kleinen Fettmengen ziemlich gross. Beim letzten Versuch macht $^1/_{100}$ *cc* 0,14 % aus, und es vereinigen sich hier die Fehler von 4 Ablesungen.

Wäre die Säurebildung durch Substitution verursacht, so hätte man ein anderes Resultat erwarten können. Wenn, wie hier, gleiche Quantitäten Halogen auf verschiedene Mengen Fett substituirend einwirken,

so sollte die Grösse der Substitution den beiden gleichzeitig einwirkenden Agentien proportional sein, nicht nur proportional einem.

III. Die Abspaltung wird voraussichtlich bei den Additionsproducten verschiedener ungesättigter Verbindungen mit verschiedener Leichtigkeit von statten gehen. Man kann also, caeteris paribus, ganz verschiedene Säuremengen erwarten, wenn man vergleichende Versuche anstellt mit Oel oder Fett und Allylalkohol oder Cholesterin, wie es folgende Zahlen auch zeigen.

Je 25 *cc* einer Hübl'schen Lösung (44,36 I und 6,90 S) wurden versetzt mit ± 20 *cc* Chloroform und

	Leinöl	Erdnussöl	Oleo-margarine	Cocosfett	Allylalkohol	Cholesterin
Gramm	0,1723	0,2796	0,5769	3,166	0,0722	0,3523
Absorbirtes Halogen in Cubikcentimetern $^1/_{10}$ Normal-Hyposulfitlösung	22,36	19,22	22,87	19,56	22,35	14.40
Gebildete Säure in Cubikcentimetern $^1/_{10}$ Normal-Hyposulfitlösung	2,53	2,30	2,47	2,10	4.99	7,32
Gebildete Säure in Procenten des absorbirten Halogens	11,3	12,0	10,8	10,7	22,3	50,8

Bei den verschiedenen Fetten wird also fast dieselbe Procentzahl des addirten Halogens wieder als Halogenwasserstoff abgespalten. Es ist dies auch nicht Wunder zu nehmen, wenn man bedenkt, dass die Constitution der ungesättigten Fettsäuren aus den verschiedenen Fetten nur wenig verschieden ist. Bei Stoffen von ganz abweichender Constitution werden auch ganz andere Zahlen gefunden.

Wäre die Säurebildung durch Substitution verursacht, so wäre es ganz unbegreiflich, dass die gleiche Menge Hübl'scher Lösung einerseits bei 0,1723 *g* Leinöl, andrerseits bei 3,166 *g* Cocosfett fast gleichviel Substitution bewirken soll.

IV. Es lässt sich auch ein Einfluss des Lösungsmittels auf die Grösse der Säureabspaltung begreifen. Je leichter die Flüssigkeit, in der die Reaction vor sich geht, Salzsäure aufnimmt, je mehr wird ab-

gespalten werden, natürlich einen gleichen ursprünglichen Säuregehalt vorausgesetzt.

Wasser nimmt Salzäure leichter auf als Alkohol, Alkohol wieder leichter als Chloroform; es ist also zu erwarten, dass eine Hübl'sche Lösung mit verdünnterem Alkohol bereitet mehr Säurebildung ergeben wird, und dass Zusatz von Chloroform zum Alkohol die Säurebildung verringern wird.

Die folgenden Versuche gaben ein entsprechendes Resultat.

A. Je 25 *cc* Hübl'scher Lösung wurden versetzt mit 0,275 *g* Erdnussöl, gelöst in 10 *cc* Chloroform.

Volumprocente des Alkohols . . .	90	95
Gehalt der Hübl'schen Lösung . .	46,04 I 2,28 S	48,50 I 2,39 S
Absorbirtes Halogen in Cubikcentimetern $^1/_{10}$ Normal-Hyposulfitlösung	18,72	18,60
Gebildete Säure in Cubikcentimetern $^1/_{10}$ Normal-Hyposulfitlösung .	3,90	2,35
Gebildete Säure in Procenten des absorbirten Halogens	20,8	12,6

B. Je 25 *cc* Hübl'scher Lösung (43,21 I und 8,00 S) wurden versetzt mit

Gramm Fettsäuren aus Erdnussöl .	0,280	0,283	0,280	0,275
Cubikcentimetern Chloroform . . .	0	5	10	20
Absorbirtes Halogen in Cubikcentimetern $^1/_{10}$ Normal-Hyposulfitlösung	19,36	19,67	19,44	19,14
Gebildete Säure in Cubikcentimetern $^1/_{10}$ Normal-Hyposulfitlösung .	3,07	2,60	2,18	1,83
Gebildete Säure in Procenten des absorbirten Halogens	15,9	13,2	11,2	9.6

V. Schliesslich habe ich noch Versuche angestellt, um Addition und Säureabspaltung gesondert zu erhalten. Stellt man zwei Versuche

an mit derselben ungesättigten Verbindung, einen mit stark saurer, den anderen mit wenig saurer Hübl'scher Lösung, so werden die beiden Additionsproducte, sobald man sie unter dieselben äusseren Bedingungen bringt, je ein verschiedenes Bestreben zur Säureabspaltung haben, und zwar das in saurer Lösung hergestellte ein grösseres als das andere.

Bei den meisten Versuchsanordnungen erhielt ich aber so kleine oder gar keine Säureabspaltung, dass ein Unterschied nicht oder nicht sicher festgestellt werden konnte. Nur folgender Versuch gab ein etwas besseres Resultat.

Es wurden 0,0734 *g*, respective 0,0771 *g*, Allylalkohol gelöst in je 25 *cc* Hübl'scher Lösung mit 41,46 I und 49,65 S, respective 43,42 I und 4,12 S. Die mit S versehenen Zahlen sind hier nicht Cubikcentimeter $^1/_{10}$ Normal-Hyposulfitlösung, sondern, weil die freie Säure direct mittelst einer Barytlösung titrirt worden war, Cubikcentimeter einer 0,1972 normalen Barytlösung. Die gebildete Säure war äquivalent mit 0,25, respective 2,94 *cc* der Barytlösung. Es wurde in diesen beiden Fällen, sowie auch in denen, welche zur Feststellung des Gehalts der Lösungen gedient hatten, in den beiden Blanco-Versuchen also, nach $1^1/_2$ Stunden die nachher abgeschiedene Säure wieder bestimmt. Die Blanco-Versuche ergaben 0,08, respective 0,09 *cc*, die beiden anderen 0,22, respective 0,13 *cc*. Nach weiteren 20 Stunden waren diese Zahlen 0,02, 0,03, 0,39 und 0,13 *cc* und nach wieder 24 Stunden 0,04, 0,04, 0,34 und 0,11 *cc*. Es sind diese Unterschiede wenn auch nicht gross, so doch deutlich. Es war nach Beendigung der Titration des überschüssigen Halogens etwas Hyposulfitlösung zugesetzt worden, um später sich abscheidendes Jod zu binden.

Ich hoffe in einer folgenden Abhandlung etwas über die Zersetzungsreaction der Hübl'schen Lösung und über die Additionsreaction mittheilen zu können.

Delft, Laboratorium der Nederlandsche Oliefabrik.

Zur elektrolytischen Bestimmung des Cadmiums.

Von

E. Rimbach.

Im Jahre 1879 ist von Beilstein und Jawein[1]) eine elektrolytische Bestimmungsmethode des Cadmiums angegeben worden, welche auf der Ausfällung dieses Metalls aus einer mit Cyankalium versetzten Lösung beruht. In dem Lehrbuch der Elektroanalyse von A. Classen[2]), das augenblicklich die umfassendste Zusammenstellung aller vorgeschlagenen Verfahren bietet, findet sich auch diese Methode erwähnt, jedoch nicht weiter besprochen oder empfohlen: »es fehlen die Angaben der Versuchsbedingungen und die Fällung von circa 0,2 *g* Cadmium nimmt ungefähr 12 Stunden in Anspruch.« Trotzdem möchte ich, auf Grund vielfältiger Versuche, gerade auf dieses Verfahren als eine sehr sichere und leicht ausführbare Cadmiumbestimmung hinweisen.

Bekanntlich ist die elektrolytische Ausfällung des Cadmiums mit gewissen Schwierigkeiten verbunden; die hauptsächlichste derselben besteht darin, dass das Metall unter Umständen mehr oder weniger schwammig zur Abscheidung gelangt. Fast sämmtliche in Vorschlag gebrachten Methoden leiden an diesem Uebelstande, ausgenommen sind nach meinen Beobachtungen nur die von Classen eingeführte Oxalatmethode[3]), die von Vortmann herrührende Abscheidung als Amalgam[4]) und das in Rede stehende Beilstein-Jawein'sche Cyankaliumverfahren. Die erstgenannte Methode bietet jedoch eine gewisse Unbequemlichkeit dadurch, dass die Abscheidung in heisser Lösung (circa 70°—75°) unter öfterem Ansäuern mit Oxalsäure vorgenommen werden muss, also immerhin eine Ueberwachung fordert, und ausserdem die fällbare Metallmenge nicht allzu gross ist (Maximum 0,15—0,16 *g*), die Fällung als Amalgam hat das Missliche, dass ein Ueberschuss von Quecksilber, etwa die sechsfache Menge, mit niederzuschlagen ist und eine etwaige Ungenauigkeit bei der Abscheidung dieser relativ grossen

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **12**, 759 (1879); diese Zeitschrift **18**, 590 (1879).

[2]) Quantitative Analyse durch Elektrolyse. 4. Auflage 1897, S. 177. Berlin, Springer.

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **14**, 1628 (1881); **27**, 2060 (1894). a. a. O. S. 175. Vergl. auch diese Zeitschrift **21**, 256 (1882).

[4]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **24**, 2749 (1891).

Metallmenge ganz auf das Cadmium fällt. Das Beilstein-Jaweinsche Verfahren hingegen fordert keine Aufmerksamkeit, die Menge des niederzuschlagenden Metalls kann, wie die später folgenden Versuchszahlen zeigen, recht ansehnlich sein, und die Versuchsbedingungen sind die denkbar einfachsten. Der einzige ihm anhaftende Uebelstand, dass die Dauer der Elektrolyse eine etwas längere ist, wird in sehr zahlreichen Fällen, wo die Elektrolyse über Nacht vor sich gehen kann, kaum in die Wagschale fallen.

Nach meinen Versuchen führt man die betreffende Bestimmung nun am besten so aus, dass die auf 150—200 *cc* verdünnte, eventuell neutralisirte Cadmiumlösung (Chlorid oder Sulfat) nach Zusatz von »reinem« 98 procentigem Cyankalium im Ueberschuss, circa 3 *g*, bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Strom von 0,02—0,04 Amp. ND_{100} (Stromdichte auf je 100 *qcm* Kathodenfläche) und einer Elektrodenspannung von 3,0—3,3 Volt eine Nacht hindurch, also 12—16 Stunden, elektrolysirt wird. Das Metall schlägt sich absolut festhaftend und silberweiss nieder, Auswaschen und Trocknen erfolgt nach Stromunterbrechung in gewöhnlicher Weise. Eine Prüfung der überstehenden Flüssigkeit vermittelst Schwefelwasserstoffs auf vollständige Ausscheidung ist direct schwer ausführbar, da die Cyankaliumlösung sich während der Elektrolyse bräunt, sie erscheint jedoch auch unnöthig, weil bei Innehaltung der gegebenen Bedingungen alles Metall sicher gefällt ist. Als Belege für die nach diesem Verfahren zu erzielende Genauigkeit folgen beispielsweise einige der zahlreichen von mir ausgeführten Bestimmungen.

Verwendete Substanz	Eingewogen *g*	Vorhanden Cd	Gefunden Cd	in Procenten des Werthes
$CdCl_2 . KCl . H_2O$	0,8081	0,3287 *g*	0,3300 *g*	100,40
« «	0,8709	0,3542 «	0,3536 «	99,83
« «	0,9818	0,3993 «	0,3987 «	99,85
« «	1,0876	0,4423 «	0,4412 «	99,76
$CdCl_2 . NH_4Cl$	0,5228	0,2474 «	0,2476 «	100,08
« «	0,5331	0,2523 «	0,2530 «	100,28
« «	0,5631	0,2665 «	0,2680 «	100,55
$CdCl_2 . 4 KCl$	0,9255	0,2154 «	0,2150 «	99,82
$CdCl_2 . 4 NH_4Cl$	0,6858	0,1923 «	0,1922 «	99,98

Die Differenzen liegen, in Anbetracht des üblichen Wägeverfahrens, zum Theil fast innerhalb der Wägefehler.

Gelegentlich einer Prüfung verschiedener durch Rüdorff unter Anwendung von Meidinger-Elementen vorgeschlagener elektrolytischer Methoden auf ihre Brauchbarkeit hat nun Thomälen[1]) auch die Fällung von Cadmium aus Cyankaliumlösung mit Hülfe einer Meidingerbatterie durchgeprobt. Er gelangte zu keinem günstigen Resultate. Selbst bei Anwendung von 6 Elementen konnte er das Cadmium nicht vollständig ausfällen und wenn nicht die »richtige« Menge Cyankalium hinzugesetzt war, so schied sich das Metall stark schwammig ab. — Diese Beobachtungen entsprechen nun meinen Erfahrungen durchaus nicht. Bei zahlreichen meiner nach obiger Vorschrift ausgeführten Cadmiumbestimmungen habe ich nämlich aus rein äusserlichen Gründen den Accumulatorstrom durch den einer Meidingerbatterie von 3—5 Elementen ersetzt, und zwar stets mit dem allerbesten Erfolg. Es wurden auf diese Weise über 60 Analysen erledigt; in keinem einzigen Falle konnte auch nur eine Andeutung von schwammiger Ausscheidung beobachtet werden. Die Versuche Thomälen's sind allerdings mit Cadmiumsulfat angestellt, während bei meinen Analysen das Cadmium als Chlorid vorhanden war. Ergänzungsweise folgen deswegen hier noch einige vermittelst der Meidingerbatterie ausgeführte Bestimmungen aus Sulfatlösungen.

Man ging hierbei von einer zu anderen Zwecken hergestellten Normalcadmiumsulfatlösung aus, deren Gehalt noch durch directe Wägung des gelinde geglühten Verdampfungsrückstandes controlirt wurde.

	Verwendete Lösung g	$d\frac{18^0}{4^0}$ d. Lösung	Entspricht Lösung cc	Glührückstand g	Gefunden im Liter $CdSO_4$ g	Cd g	Im Mittel Cd im Liter
1)	10,1441	1,0968	9,249	0,9617	103,98	55,96	
2)	15,6738	—	14,290	1,4890	104,19	56,08	55,98
3)	9,0841	—	8,282	0,8601	103,85	55,89	

Die Lösung wurde zur elektrolytischen Bestimmung auf $^1/_{10}$ verdünnt.

	I	II	III	IV	Mittlerer Cd-Gehalt der Lösung im Liter
Verwendet Lsg.	50 *cc*	75 *cc*	75 cc	100 *cc*	elektrolytisch 5,589;
Gef. Cadmium *g*	0,2798	0,4184	0,4190	0,5596	aus dem
Gef. Cadmium im Liter *g*	5,596	5,579	5,586	5,596	Glührückstand 5,598

[1]) Chemiker-Zeitung 1894, S. 1354; diese Zeitschrift **36**, 500; Classen a. a. O., S. 53, 59.

Da die Fehler der directen Wägung des Glührückstandes wegen zurückgehaltener Feuchtigkeit und kleiner Verunreinigungen der Substanz voraussichtlich positives Vorzeichen tragen, so wird der elektrolytische Befund dem wirklichen Cadmiumgehalt vielleicht noch mehr entsprechen.

Wie schon erwähnt, variirte die Anzahl der Elemente von 3—5; bei 2 Elementen erreicht die elektromotorische Kraft der Batterie nicht die Zersetzungsspannung, über 5 wird meist die Stromintensität zu gross. Bequem lässt sich übrigens bei diesem Verfahren auf empirischem Wege ganz ohne Strommessung, das Vorhandensein der richtigen Stromstärke controliren, beziehungsweise die zu wählende Anzahl der Elemente feststellen. Nach Beendigung der Elektrolyse muss nämlich die über dem ausgefällten Metall stehende cyankaliumhaltige Flüssigkeit in Folge der Bildung von Zersetzungsproducten eine dunkelgelbe bis braune Färbung angenommen haben; ist die Flüssigkeit farblos oder nur schwach gelblich gefärbt, so war die Stromintensität zu gering und die Vollständigkeit der Abscheidung des Metalls bleibt wenigstens zweifelhaft. Zu grosse Stromdichte, die allerdings bei 5 Elementen wohl kaum auftreten wird, bewirkt wiederum tiefere Zersetzung des Cyankaliums und es finden sich dann unter Umständen auf dem gefällten Metall schwarze, festhaftende Abscheidungen, die, da ihre Entfernung durch Abreiben mit Alkohol nicht vollständig gelingt, das Resultat um ein Geringes beeinflussen können [1]). — Selbstverständlich ist der Zweck dieser Ausführungen nicht etwa eine einseitige allgemeine Empfehlung der Meidingerelemente gegenüber dem Accumulatorenstrom, — die den ersteren anhaftenden Uebelstände sind genugsam discutirt und bekannt —; es sollte nur darauf hingewiesen werden, dass, entgegengesetzt den Annahmen Thomälen's, für den vorliegenden Specialfall der Cadmiumbestimmung auch dort, wo kein Accumulatorenstrom zur Verfügung steht, mit den bescheidenen Mitteln einer kleinen Batterie auf bequemste Weise sehr gute Resultate erzielt werden können.

Dass endlich die Beilstein-Jawein'sche Methode eine besondere Einübung durchaus nicht bedingt, zeigen noch einige von Herrn cand. chem.

---

[1]) Bei stärkerer Stromdichte wird auch, wie bereits Beilstein und Jawein hervorheben, das Platin der Kathode durch die cyankaliumhaltige Flüssigkeit etwas angegriffen. Bei den obigen schwachen Strömen ist jedoch die hierdurch verursachte Gewichtsabnahme der Schale nur gering, sie variirte bei meinen Versuchen durchschnittlich von 0 bis 0,2 *mg*; immerhin bedingt dieselbe die Nothwendigkeit einer jedesmaligen genauen Gewichtsbestimmung des Aufnahmegefässes vor dem Versuche.

Redlich ausgeführte Bestimmungen; derselbe arbeitete hierbei zum ersten Male nach diesem Verfahren.

$CdSO_4$ Lösung	Verwendet g	$d\frac{18^0}{4^0}$	Entspricht cc	Gefunden Cd g	Vorhanden Cd g	Procente des Werthes	
$^1/_2$ normal	5,5030	1,0483	5,25	0,1472	0,1468	100,26	4 Meid. El.
$^1/_4$ «	14,2770	1,0237	13,95	0,1948	0,1951	99,87	«
$^1/_{16}$ «	26,2414	1,0059	26,09	0,0915	0,0912	100,33	«
$^1/_8$ «	—	—	100,00	0,7002	0,6991	100,15	Accumul.-Str.

Die Verdünnungen waren hergestellt aus der obigen Normal-Cadmiumlösung; als Cadmiumgehalt der letzteren wurde gesetzt 55,93 *g* im Liter, das Mittel der beiden früheren Versuchsreihen.

Durch Ueberführung in Doppelcyanide lassen sich ferner, worauf **Edgar F. Smith und Lee K. Frankel**[1]) seiner Zeit hingewiesen haben, eine Reihe von Metallen vermittelst Abänderung der Versuchsbedingungen elektrolytisch von einander scheiden. Insbesondere fällt nach diesen Autoren aus einer cyankaliumhaltigen Lösung von Kupfer und Cadmium das erstere erst dann aus, wenn alles Cyankalium zersetzt ist. Gelegentlich einer Reihe von Analysen, angestellt an Aluminium-Cadmium-Zinnlegirungen, welche als Verunreinigungen wechselnde geringere Mengen Kupfer führten, konnte ich mich von der Brauchbarkeit auch dieses Verfahrens vollauf überzeugen. Als Belege hierfür folgen einige Versuche mit reinen Salzen; die Stromdichte betrug auch hier 0,02—0,04 Amp. ND_{10}, der Cyankaliumzusatz war auf 5 *g* gesteigert.

	Angewendet		Vorhanden		Gefunden
	$CdCl_2 . KCl$	$CuSO_4 . 5H_2O$	Cd	Cu	Cd
	g	g	g	g	g
1)	0,3554	0,5891	0,1544	0,1500	0,1550
2)	0,4696	0,5891	0,2042	0,1500	0,2020
3)	0,4944	0,5891	0,2151	0,1500	0,2148

Die Lösung des Metallniederschlags in einigen Tropfen Salpetersäure blieb nach dem Uebersättigen mit Ammoniak stets absolut farblos.

Bei den Analysen von Legirungen hat man nun Cadmium und Kupfer meist als Nitrate in Lösung; will man das für technische Analysen

[1]) American chemical Journal **11**, 264, 352. — Journal of analyt. Chem. **3**, 254, 385. Vergl. diese Zeitschrift **29**, 680 (1890).

oft lästige Abdampfen mit Salzsäure oder Schwefelsäure vermeiden und versetzt die zu elektrolysirende salpetersäurehaltige Flüssigkeit direct nach Abstumpfung durch Natronlauge mit Cyankalium, so genügt alsdann, wie meine Versuche ergaben, ein so schwacher Strom durchaus nicht mehr. Selbst bei einer Stromdichte von 0,1 Amp. und 10stündiger Dauer der Elektrolyse liessen die vorhandenen Nitrate das Cadmium nur zum Theil ausfallen; steigert man jedoch die Intensität bedeutend, auf circa 0,4 Amp. ND_{100}, so erhält man bei circa 8—10stündiger Dauer des Stromdurchgangs auch in diesem Falle vollständige Abscheidung. Jeder der nachstehenden Lösungen waren auf circa 150 *cc* Flüssigkeit 5 *g* Cyankalium und 3 *g* salpetersaures Natron zugesetzt.

Angewendet		Vorhanden		Gefunden
$CdCl_2 . KCl$	$CuSO_4 . 5H_2O$	Cd	Cu	Cd
g	*g*	*g*	*g*	*g*
0,5410	0,5891	0,2354	0,1500	0,2378
0,4514	0,5891	0,1964	0,1500	0,1984

$ND_{100} = 0,4$ Amp.

Auch hier war das Cadmium kupferfrei; es zeigte sich jedoch bei dem stärkeren Strom der oben bereits hervorgehobene Uebelstand, dass geringe Mengen von Zersetzungsproducten des Cyankaliums dem Metallniederschlage anhaften und sein Gewicht um ein Geringes vermehren. Für absolut genaue Bestimmungen wird man daher besser die Salpetersäure durch Abdampfen mit Salzsäure vertreiben und die Elektrolyse unter Verwendung des schwächeren Stromes sich vollziehen lassen.

Eine bequeme Trennung des Cadmiums vom Magnesium, falls letzteres nicht in zu grosser Menge in Lösung ist, lässt sich endlich bei der Elektrolyse in cyankaliumhaltiger Lösung, wie ich gelegentlich fand, einfach dadurch bewerkstelligen, dass man vermöge zugesetzten Chlorammoniums die Fällung des Magnesiums hintanhält.

	$CdCl_2 . 4NH_4Cl$ (27,86 % Cd)		$2CdCl_2 . MgCl_2 . 12H_2O$	
Zusätze	$MgCl_2$ 0,2 *g*; NH_4Cl 0,6 *g*; 150 *cc* H_2O		NH_4Cl 0,5 *g*; 150 *cc* H_2O	
	I	II	III	IV
Angew. Salz	0,5027 *g*	1,054 *g*	0,6871 *g*	0,6749 *g*
Vorhanden Cd	0,1401 «	0,2802 «	0,2270 «	0,2230 «
Gefunden Cd	0,1392 «	0,2801 «	0,2300 «	0,2270 «

$ND_{100} = 0,02—0,05$ Amp. Dauer 14 Stunden.

Magnesia war in dem gefällten Metall nicht nachweisbar; der gleichmässig etwas zu hohe Cadmiumbefund in III und IV erklärt sich daraus, dass das angewandte, leicht verwitternde Doppelsalz, wie gleichzeitige Chlorbestimmungen ergaben, bereits einen geringfügigen Wasserverlust erlitten hatte. Dies bequeme Trennungsverfahren bewährte sich dann auch bei weiteren Bestimmungen (12) recht gut.

Berlin, II. chemisches Institut der Universität.

Ueber den Nachweis und die quantitative Bestimmung der schwefligen und unterschwefligen Säure.

Von

W. Autenrieth und **A. Windaus.**

Obgleich der anorganische Theil der analytischen Chemie vielleicht der am Besten ausgearbeitete Abschnitt der experimentellen Chemie ist, so dürfte doch die Auffindung neuer eindeutiger Reactionen und einfacher Methoden zur quantitativen Bestimmung von wichtigen Stoffen einiges Interesse beanspruchen und auch von einer gewissen praktischen Bedeutung sein. Zu den Substanzen, die man nicht so leicht mit aller Sicherheit nachweisen und bestimmen kann, falls sie neben einander vorhanden sind, gehören ohne Zweifel die bekannteren Sauerstoffsäuren des Schwefels, die schweflige Säure, die unterschweflige Säure und die Schwefelsäure. Der eine von uns [1]) hat sich seinerzeit bei der Abfassung seines Leitfadens für die qualitative Analyse in der Litteratur vergeblich nach einer Methode umgesehen, nach welcher man geringe Mengen von schwefliger Säure neben unterschwefliger Säure — Thioschwefelsäure — sicher nachweisen kann. Derartige Untersuchungen können aber von einem gewissen praktischen Werthe sein; sie kommen zum Beispiel in Betracht bei der Analyse von Schwefelleber, »Sodarückständen« und dem Verbrennungsrückstande des Schiesspulvers. Wie in allen Fällen, wo es sich um analytische Reactionen handelt, ist es auch hierbei besonders wünschenswerth, solche Methoden kennen zu lernen, die unter allen Umständen sicher zum Ziele führen, eindeutig sind und die man auch dem angehenden Analytiker an die Hand geben kann.

---

[1]) W. Autenrieth. Qualitative chemische Analyse. Akad. Verlagsbuchhandlung von J. C. B. Mohr, Freiburg 1897.

von Miller und Kiliani[1]) sowie R. Fresenius[2]) geben in ihren Werken ein Verfahren an, nach welchem man arbeiten kann, wenn es gilt, schwefligsaure und unterschwefligsaure Alkalien neben Schwefelalkali zu finden. Nach dieser Methode fügt man zu der betreffenden Lösung Zinkvitriol, bis alles Schwefelmetall zersetzt ist, filtrirt das Schwefelzink ab und prüft den einen Theil des Filtrates mit überschüssiger Salzsäure auf unterschweflige Säure, den anderen Theil mit Nitroprussidnatrium auf schweflige Säure. Diese letztere Reaction, nämlich der Nachweis von schwefliger Säure neben Thioschwefelsäure beruht auf dem verschiedenen Verhalten der beiden Säuren gegen eine Nitroprussidnatriumlösung bei Gegenwart von ziemlich viel Zinkvitriol; nur die schweflige Säure bewirkt hierbei eine Rothfärbung der Flüssigkeit, beziehungsweise einen rothgefärbten Niederschlag, nicht aber die unterschweflige Säure. Diese Reaction leistet ganz gute Dienste, wenn schweflige Säure in nicht zu geringer Menge vorhanden ist und andererseits nicht zu viel unterschwefligsaures Alkali vorliegt. Wie wir gefunden haben, wird die Empfindlichkeit dieser Reaction durch anwesende unterschwefligsaure Salze beeinträchtigt; je stärker die Verdünnung ist bei Gegenwart von Alkalithiosulfat, desto weniger intensiv fällt die Färbung aus, welche schweflige Säure mit Zinksulfat und Nitroprussidnatrium gibt, eventuell bleibt diese Reaction ganz aus. Spuren von schwefliger Säure kann man mit Hülfe dieser Probe überhaupt nicht mehr nachweisen. Hierzu kommt noch, dass eine Farbenreaction niemals so charakteristisch und von solcher Schärfe sein kann, wie eine Fällungsprobe. Um diese Lücke auszufüllen, das heisst um einen sicheren, eindeutigen Nachweis von schwefliger neben unterschwefliger Säure, sowie eine einfache quantitative Trennungsmethode der beiden Säuren zu finden, haben wir die im Folgenden beschriebenen Versuche ausgeführt, deren Ergebniss wir kurz mittheilen wollen.

Wir haben zunächst die entsprechenden Salze der schwefligen und unterschwefligen Säure hinsichtlich ihrer Löslichkeit in Wasser einer vergleichenden Untersuchung unterworfen, um zu erfahren, welche Salze sich in Folge ihrer verschiedenen Löslichkeit

---

[1]) Lehrbuch der analytischen Chemie, III. Auflage. München 1897. Seite 342 und 349.

[2]) Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse, XVI. Auflage 1897. Seite 268.

zu einer Trennung der beiden Säuren eignen würden. Diese Versuche haben zu dem Ergebnisse geführt, dass sich hierzu die Salze der Erdalkalimetalle verwenden lassen. Besonders die Strontiumverbindungen leisten wegen ihrer ganz verschiedenen Löslichkeit in Wasser vorzügliche Dienste, wenn man schweflige und unterschweflige Säure neben einander nachzuweisen oder quantitativ von einander zu trennen hat. Wir lassen zunächst eine kurze Beschreibung der Salze folgen. die wir zum Zwecke einer vergleichenden Untersuchung dargestellt und analysirt haben.

Strontiumsulfit, $SrSO_3$.

Das Salz, welches wir zu unseren Versuchen benutzt haben, stellte ein weisses, amorphes, krystallwasserfreies Pulver dar, welches in verdünnter Salzsäure und in Weinsäurelösung leicht, in Essigsäure weniger leicht löslich war. Die Auflösung der Substanz in verdünnter Salzsäure wurde durch Baryumchlorid nur wenig getrübt; das Strontiumsulfit hat demnach nur wenig Sulfat enthalten. Die Bestimmung des Strontiums und der schwefligen Säure hat folgende Werthe ergeben:

I. Strontiumbestimmung. 1,25 *g* Substanz wurden in einem Platintiegel mit einigen Tröpfchen concentrirter Schwefelsäure abgeraucht und der Rückstand bis zur Gewichtsconstanz geglüht. Es wurden 1,363 *g* $SrSO_4$ gewogen, was einem Gehalte von 52,02 % Sr entspricht.

II. Bestimmung der schwefligen Säure. Schwefeldioxyd wurde durch Titration mit $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung bestimmt. Zu diesem Zwecke wurde die fein zerriebene Substanz unter viel ausgekochtes und wieder erkaltetes Wasser (500—700 *cc*) gebracht, dann mit Hülfe einer Pipette wenige Cubikcentimeter verdünnte Salzsäure unter dem Wasser auf dieselbe gegossen, so dass Alles in Lösung überging und nach Zusatz von Stärkelösung sofort mit der Jodlösung möglichst rasch titrirt. Wenn man in dieser Weise arbeitet, ist ein Verlust an schwefliger Säure durch Verdunsten vollständig ausgeschlossen und man erhält gut übereinstimmende Analysenwerthe, wie aus dem Folgenden zu ersehen ist.

I. 0,2788 *g* Substanz (lufttrocken) verbrauchten 42,2 *cc* $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung = 35,59 % SO_2.

II. 0,8834 *g* Substanz verbrauchten 98,5 *cc* $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung = 35,69 % SO_2.

III. 1,0902 *g* Substanz verbrauchten 121,5 *cc* $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung = 35,66 % SO_2.

Berechnet für $SrSO_3$

Procente: Sr 52,22, SO_2 38,25

Gefunden « » 52,02, » 35,59, 35,66, 35,69.

Nimmt man 35,7 % SO_2 als den richtigen Werth an, so hat das untersuchte Strontiumsulfit 93,3 % $SrSO_3$ enthalten.

Die Bestimmung der Löslichkeit des Strontiumsulfits in Wasser wurde in der Weise ausgeführt, dass in einer gesättigten Lösung das Strontiumsulfit mit $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung titrirt wurde. Einige Gramme der Substanz wurden mit einer grösseren Menge Wasser mehrere Tage bei Zimmertemperatur unter häufigem Umschütteln stehen gelassen, dann wurde die Flüssigkeit durch ein Filter gegossen und das klare Filtrat zur Titration benutzt. Nach der Gleichung

$$SrSO_3 + 2\,J + H_2O = SrSO_4 + 2\,HJ$$

entspricht 1 *cc* $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung 0,008358 *g* $SrSO_3$.

250 *cc* klares Filtrat verbrauchten genau 1 *cc* der Jodlösung; hieraus berechnet sich, dass 1 Theil Strontiumsulfit bei Zimmertemperatur (16 bis 18° C.) von etwa 30 000 Theilen Wasser gelöst wird.

Eine Bestimmung der Löslichkeit durch Abdampfen einer gesättigten Lösung des Sulfites, Abrauchen des Rückstandes mit wenig Schwefelsäure und Wägen des Strontiumsulfates hat eine etwas grössere Löslichkeit in Wasser ergeben. Dies hängt ohne Zweifel damit zusammen, dass das dem Sulfit beigemengte in Wasser leichter lösliche Strontiumsulfat (1 : 6900) gleichzeitig in Lösung übergegangen ist, eventuell ist auch etwas Sulfat aus dem Sulfit durch Oxydation entstanden. — Das trockne Strontiumsulfit ist recht beständig; man kann es tagelang an der Luft liegen lassen, ohne dass eine erhebliche Oxydation eintritt.

Strontiumthiosulfat, $SrS_2O_3 + 5\,H_2O$.

Das käufliche von Th. Schuchardt in Görlitz bezogene Strontiumthiosulfat wurde aus Wasser wiederholt umkrystallisirt und dann in klaren, durchsichtigen, prismatischen Krystallen erhalten. Das lufttrockene Salz wurde analysirt.

I. Strontiumbestimmung. 1,2 *g* Substanz gaben beim Abrauchen mit einigen Tröpfchen Schwefelsäure 0,761 *g* $SrSO_4$ = 30,24 % Sr.

II. Bestimmung der unterschwefligen Säure durch Titration mit $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung.

zu einer Trennung der beiden Säuren eignen würden. Diese Versuche haben zu dem Ergebnisse geführt, dass sich hierzu die Salze der Erdalkalimetalle verwenden lassen. Besonders die Strontiumverbindungen leisten wegen ihrer ganz verschiedenen Löslichkeit in Wasser vorzügliche Dienste, wenn man schweflige und unterschweflige Säure neben einander nachzuweisen oder quantitativ von einander zu trennen hat. Wir lassen zunächst eine kurze Beschreibung der Salze folgen, die wir zum Zwecke einer vergleichenden Untersuchung dargestellt und analysirt haben.

Strontiumsulfit, $SrSO_3$.

Das Salz, welches wir zu unseren Versuchen benutzt haben, stellte ein weisses, amorphes, krystallwasserfreies Pulver dar, welches in verdünnter Salzsäure und in Weinsäurelösung leicht, in Essigsäure weniger leicht löslich war. Die Auflösung der Substanz in verdünnter Salzsäure wurde durch Baryumchlorid nur wenig getrübt; das Strontiumsulfit hat demnach nur wenig Sulfat enthalten. Die Bestimmung des Strontiums und der schwefligen Säure hat folgende Werthe ergeben:

I. Strontiumbestimmung. 1,25 *g* Substanz wurden in einem Platintiegel mit einigen Tröpfchen concentrirter Schwefelsäure abgeraucht und der Rückstand bis zur Gewichtsconstanz geglüht. Es wurden 1,363 *g* $SrSO_4$ gewogen, was einem Gehalte von 52,02 % Sr entspricht.

II. Bestimmung der schwefligen Säure. Schwefeldioxyd wurde durch Titration mit $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung bestimmt. Zu diesem Zwecke wurde die fein zerriebene Substanz unter viel ausgekochtes und wieder erkaltetes Wasser (500—700 *cc*) gebracht, dann mit Hülfe einer Pipette wenige Cubikcentimeter verdünnte Salzsäure unter dem Wasser auf dieselbe gegossen, so dass Alles in Lösung überging und nach Zusatz von Stärkelösung sofort mit der Jodlösung möglichst rasch titrirt. Wenn man in dieser Weise arbeitet, ist ein Verlust an schwefliger Säure durch Verdunsten vollständig ausgeschlossen und man erhält gut übereinstimmende Analysenwerthe, wie aus dem Folgenden zu ersehen ist.

I. 0,2788 *g* Substanz (lufttrocken) verbrauchten 42,2 *cc* $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung = 35,59 % SO_2.

II. 0,8834 *g* Substanz verbrauchten 98,5 *cc* $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung = 35,69 % SO_2.

III. 1,0902 *g* Substanz verbrauchten 121,5 *cc* $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung = 35,66 % SO_2.

Berechnet für $Sr SO_3$

Procente: Sr 52,22, SO_2 38,25

Gefunden « » 52,02, » 35,59, 35,66, 35,69.

Nimmt man 35,7 % SO_2 als den richtigen Werth an, so hat das untersuchte Strontiumsulfit 93,3 % $Sr SO_3$ enthalten.

Die Bestimmung der Löslichkeit des Strontiumsulfits in Wasser wurde in der Weise ausgeführt, dass in einer gesättigten Lösung das Strontiumsulfit mit $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung titrirt wurde. Einige Gramme der Substanz wurden mit einer grösseren Menge Wasser mehrere Tage bei Zimmertemperatur unter häufigem Umschütteln stehen gelassen, dann wurde die Flüssigkeit durch ein Filter gegossen und das klare Filtrat zur Titration benutzt. Nach der Gleichung

$$Sr SO_3 + 2 J + H_2 O = Sr SO_4 + 2 HJ$$

entspricht 1 *cc* $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung 0,008358 *g* $Sr SO_3$.

250 *cc* klares Filtrat verbrauchten genau 1 *cc* der Jodlösung; hieraus berechnet sich, dass 1 Theil Strontiumsulfit bei Zimmertemperatur (16 bis 18° C.) von etwa 30 000 Theilen Wasser gelöst wird.

Eine Bestimmung der Löslichkeit durch Abdampfen einer gesättigten Lösung des Sulfites, Abrauchen des Rückstandes mit wenig Schwefelsäure und Wägen des Strontiumsulfates hat eine etwas grössere Löslichkeit in Wasser ergeben. Dies hängt ohne Zweifel damit zusammen, dass das dem Sulfit beigemengte in Wasser leichter lösliche Strontiumsulfat (1 : 6900) gleichzeitig in Lösung übergegangen ist, eventuell ist auch etwas Sulfat aus dem Sulfit durch Oxydation entstanden. — Das trockne Strontiumsulfit ist recht beständig; man kann es tagelang an der Luft liegen lassen, ohne dass eine erhebliche Oxydation eintritt.

Strontiumthiosulfat, $Sr S_2 O_3 + 5 H_2O$.

Das käufliche von Th. Schuchardt in Görlitz bezogene Strontiumthiosulfat wurde aus Wasser wiederholt umkrystallisirt und dann in klaren, durchsichtigen, prismatischen Krystallen erhalten. Das lufttrockene Salz wurde analysirt.

I. Strontiumbestimmung. 1,2 *g* Substanz gaben beim Abrauchen mit einigen Tröpfchen Schwefelsäure 0,761 *g* $Sr SO_4$ = 30,24 % Sr.

II. Bestimmung der unterschwefligen Säure durch Titration mit $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung.

0,865 *g* lufttrockene Substanz verbrauchten 30,1 *cc* $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung bis zur Endreaction, entsprechend 38,86 % S_2O_3.

III. Wasserbestimmung. Das lufttrockene, fein zerriebene Salz verliert beim Erhitzen bis zur Gewichtsconstanz auf 80 bis 100° genau 4 Molecüle Krystallwasser; wird das Strontiumthiosulfat auf 120° und höher erhitzt, so tritt eine theilweise Zersetzung desselben in Strontiumsulfat und Schwefel ein.

Erst bei dieser Zersetzungstemperatur des Salzes entweicht das letzte Molecül Krystallwasser, das als sogenanntes Constitutionswasser angesehen werden muss. 0,85 *g* lufttrockenes Thiosulfat verloren beim Erhitzen im Luftbad auf 80—100° 0,2106 *g* an Gewicht, was 24,78 % Krystallwasser entspricht. Der erhaltene Trockenrückstand war in Wasser vollkommen löslich; eine Zersetzung des Strontiumthiosulfates in oben angedeutetem Sinne war noch nicht eingetreten.

Analyse. Berechnet für $SrS_2O_3 + 5H_2O$.

	Procente:	Sr 30,21,	S_2O_3 38,71,	H_2O 31,08
Gefunden	»	» 30,24,	» 38,86,	» 24,78

Berechnet für 4 Molecüle H_2O

Procente:	24,86
Gefunden »	24,78.

Die Bestimmung der Löslichkeit in Wasser wurde in der für das Strontiumsulfit angegebenen Weise ausgeführt. Die Titration des Thiosulfats einer gesättigten Lösung hat ergeben, dass 1 Theil Strontiumthiosulfat bei 18—20° von 3,7 Theilen Wasser gelöst wird. Dieses Ergebniss wurde durch eine directe Bestimmung der Löslichkeit bestätigt; 1,0 *g* Strontiumthiosulfat wurde von 3,7 *cc* Wasser bei Zimmertemperatur gelöst.

Baryumsulfit, $BaSO_3$,

wurde durch Fällen einer Baryumchloridlösung mit Natriumsulfit dargestellt; zur Bestimmung der Löslichkeit wurde der gut ausgewaschene Niederschlag mit einer grösseren Menge Wasser unter häufigem Umschütteln mehrere Tage lang stehen gelassen; 300 *cc* des klaren Filtrates verbrauchten 0,6 *cc* $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung bis zur Endreaction; da 1 *cc* der Jodlösung 0,0109 *g* $BaSO_3$ anzeigt, so wird demnach 1 Theil Baryumsulfit von etwa 46 000 Theilen Wasser von 16° gelöst.

Baryumthiosulfat, $BaS_2O_3 + H_2O$,
wurde durch Fällen einer gesättigten Baryumchloridlösung mit Natriumthiosulfat dargestellt und durch Umkrystallisiren aus Wasser in feinen Prismen erhalten. Das lufttrockene Salz enthält 1 Molecül Krystallwasser.

Analyse. Die Lösung von 0,6 *g* Substanz verbrauchte 22,4 *cc* $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung = 93,02 % BaS_2O_3.

Berechnet für $BaS_2O_3 + H_2O$
Procente: BaS_2O_3 93,26
Gefunden » » 93,02.

Das Baryumthiosulfat ist in kaltem Wasser nur wenig löslich; eine Bestimmung, die wie bei den andern Salzen ausgeführt wurde, hat ergeben, dass 1 Theil Baryumthiosulfat von etwa 480 Theilen Wasser bei 18° gelöst wird. Das Salz zeichnet sich durch grosses Krystallisationsvermögen aus, lässt man das frisch gefällte Baryumthiosulfat unter Wasser stehen, so wird es alsbald krystallinisch und selbst schön ausgebildete Prismen werden sichtbar.

Zusammenstellung über die Löslichkeit der untersuchten Salze in Wasser von 18°.

	Sulfit.	Thiosulfat.
Calcium- . .	1 : 800[1]	1 : 2
Strontium- .	1 : 30 000	1 : 3,7
Baryum- . .	1 : 46 000	1 : 480

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, dass sich besonders die Strontiumsalze in Folge ihrer verschiedenen Löslichkeit in Wasser dazu eignen, die schweflige und unterschweflige Säure von einander zu trennen. Liegen die Alkalisalze dieser Säuren vor, so versetzt man deren Lösung mit Strontiumnitrat (oder Strontiumchlorid) im Ueberschusse, schüttelt tüchtig durch, lässt einige Minuten absitzen und filtrirt durch ein Doppelfilter ab; Strontiumthiosulfat findet sich dann im Filtrate, Strontiumsulfit im Niederschlage vor. Zum Nachweise der unterschwefligen Säure säuert man das Filtrat mit Salzsäure an; entsteht jetzt ein gelblichweisser Niederschlag von Schwefel, so ist unterschweflige Säure vorhanden. Um die schweflige Säure nachzuweisen übergiesst man den gut ausgewaschenen Niederschlag auf dem Filter mit stark verdünnter Salzsäure oder Weinsäurelösung und versetzt das klare Filtrat mit Jod-Jodkaliumlösung bis keine Entfärbung mehr eintritt. Ist nicht zu wenig schweflige Säure

[1]) Nach Roscoe-Schorlemmer. Ausführliches Lehrbuch d. Chemie.

vorhanden, so entsteht hierbei alsbald ein Niederschlag von Strontiumsulfat; auch beim Uebergiessen des Niederschlages auf dem Filter mit Salzsäure oder Weinsäure erkennt man die schweflige Säure leicht an ihrem charakteristischen, stechenden Geruche. Die Genauigkeit dieses Nachweises der schwefligen Säure kann erhöht werden, wenn man dieselbe nach vorausgegangener Oxydation mit Jodlösung als Baryum- und nicht als Strontiumsulfat ausfällt. Man versetzt dann die salz-, beziehungsweise weinsaure Lösung des mit Strontiumnitrat erhaltenen Niederschlages mit Baryumchlorid, filtrirt einen etwa auftretenden Niederschlag (Baryumsulfat) durch ein Doppelfilter ab und fügt zu dem vollkommen klaren Filtrate Jodjodkaliumlösung bis zur bleibenden Gelbfärbung. Mit Hülfe dieser Probe kann man noch Spuren von Sulfit neben viel Thiosulfat sicher nachweisen; sie tritt noch in einer Verdünnung ein, bei welcher die Nitroprussidnatrium-Zinkvitriolreaction ausbleibt. Sind neben den schwefligsauren und unterschwefligsauren Salzen lösliche Schwefelmetalle zugegen, so fällt man mit Zinkvitriol im geringen Ueberschuss aus und versetzt das Filtrat mit Strontiumnitrat. Zur besseren Uebersicht lassen wir das folgende Schema folgen:

Die Lösung enthält die Alkalisalze des Schwefelwasserstoffs, der schwefligen —, der unterschwefligen Säure und der Schwefelsäure; sie wird mit Zinksulfat im geringen Ueberschusse versetzt:

- **Niederschlag.** Zinksulfid
- **Filtrat.** Sulfit, Thiosulfat, Sulfat; mit Strontiumnitrat im Ueberschusse:
  - **Filtrat.** Strontiumthiosulfat; mit Salzsäure: Fällung von Schwefel.
  - **Niederschlag.** Strontiumsulfit, Strontiumsulfat; Gut ausgewaschen, dann mit verdünnter Salzsäure übergossen: Geruch nach schwefliger Säure;
    - **Niederschlag.** Strontiumsulfat
    - **Filtrat.** Schweflige Säure mit Jod-Jodkalium: Fällung von Strontiumsulfat.

Zum Nachweise der Schwefelsäure säuert man eine neue Probe der ursprünglichen Substanz mit verdünnter Salzsäure an, filtrirt ausgeschiedenen Schwefel rasch durch ein Doppelfilter ab und versetzt das klare Filtrat mit Baryumchlorid.

Quantitative Bestimmung von schwefliger und unterschwefliger Säure neben einander.

In den oben erwähnten Lehr- und Handbüchern der analytischen Chemie sind zwei Verfahren angegeben, nach denen man arbeiten kann, falls gleichzeitig schweflige und unterschweflige Säure neben einander zu bestimmen sind. Nach der einen Methode wird in einer Probe der betreffenden Substanz die unterschweflige Säure durch Erwärmen mit Silbernitrat als Schwefelsilber gefällt und in diesem Niederschlage, nachdem das mitgefällte Silbersulfit mit Ammoniak ausgezogen ist, der Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt und als Baryumsulfat gewogen. In einer zweiten Probe der ursprünglichen Substanz wird der Gesammtschwefel bestimmt und alsdann werden aus den erhaltenen Resultaten die zu bestimmenden Stoffe berechnet.

Nach dem zweiten Verfahren bestimmt man in einer Probe den Gesammtschwefel, in einer zweiten die Anzahl Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung, welche für die schweflige und unterschweflige Säure zusammen erforderlich sind.

Da Strontiumsulfit und Strontiumthiosulfat in Wasser ganz verschieden löslich sind, so lag für uns die Vermuthung nahe, dass man mit Hülfe dieser Salze schweflige und unterschweflige Säure quantitativ von einander trennen und alsdann auf titrimetrischem Wege bestimmen könnte. Der Versuch hat unserer Voraussetzung vollkommen entsprochen; die Methode, die wir im Folgenden kurz beschreiben, zeichnet sich nicht nur durch ihre Einfachheit in der Ausführung, sondern auch durch grosse Genauigkeit aus. Liegen die Alkalisalze der schwefligen und unterschwefligen Säure vor, so löst man eine genau abgewogene Menge der ursprünglichen Substanz (etwa 1 bis 3 *g*) in Wasser auf und verdünnt diese Lösung auf ein bestimmtes Volumen (auf circa 100 *cc*).

I. In 10 oder 20 *cc* dieser Lösung bestimmt man Sulfit und Thiosulfat zusammen, das heisst, man notirt, wieviel Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung bis zur Endreaction erforderlich sind. Zweckmässig wiederholt man den Versuch noch ein- bis zweimal. Den gefundenen Werth rechnet man auf die ganze Lösung, also auf die ursprüngliche Substanz, um.

II. 20 bis 50 *cc* der ursprünglichen Lösung bringt man in einen Messkolben mit der Marke 100, versetzt mit Strontiumnitrat im Ueberschusse, füllt bis zur Marke auf und schüttelt gut durch. Nach mehrstündigem Stehen (zweckmässig lässt man über Nacht absitzen) filtrirt man von der klaren, über dem Niederschlage befindlichen Flüssigkeit durch ein trockenes Doppelfilter in ein trockenes Kölbchen, welches die Marke 50 trägt, genau 50 *cc* ab und bestimmt darin das Thiosulfat durch Titriren mit $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung. Da das Strontiumsulfit im Verhältnisse 1 : 30 000 löslich ist, so würde man bei dieser Trennung etwas zu viel unterschweflige und entsprechend zu wenig schweflige Säure finden. Man muss aus diesem Grunde an den erhaltenen Resultaten eine kleine Correctur anbringen.

In 100 *cc* wässeriger Strontiumsulfitlösung sind 0,00333 *g* $SrSO_3$ gelöst; diese verbrauchen aber abgerundet 0,4 *cc* $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung zur Oxydation nach dem Ansatze:

8,365 *g* $SrSO_3$: 1000 *cc* $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung = 0,00333 : x.

Auf 100 *cc* Filtrat vom Strontiumsulfitniederschlage sind somit 0,4, oder auf 10 *cc* 0,04 *cc* $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung von der verbrauchten Anzahl Cubikcentimeter in Abzug zu bringen. Den bei Versuch II erhaltenen »Jodwerth« hat man natürlich auf die ganze ursprüngliche Substanzmenge umzurechnen. Zieht man alsdann von dem gesammten »Jodwerth« I den von II ab, so findet man die Anzahl Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung, welche zur Oxydation der vorhandenen schwefligen Säure nothwendig war.

Beispiele. A. Die Lösung eines Gemenges von 1,5842 *g* ($Na_2S_2O_3 + 5\,H_2O$) und 0,9313 *g* ($Na_2SO_3 + 7\,H_2O$) wurde auf 100 *cc* verdünnt.

I. 20 *cc* dieser Lösung verbrauchten 26,2 *cc* $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung; auf die ursprüngliche Substanz kommen somit 5 × 26,2 = 131 *cc* $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung.

II. 50 *cc* der obigen Lösung wurden mit Strontiumnitrat vollständig ausgefällt und die Mischung auf 100 *cc* verdünnt; 50 *cc* des Filtrates vom Strontiumsulfit-Niederschlage, entsprechend 25 *cc* ursprünglicher Lösung, verbrauchten 15,8 *cc*, oder unter Berücksichtigung der Correctur 15,6 *cc* $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung. Für das Thiosulfat in der ursprünglichen Substanz (= 100 *cc* Lösung) sind demnach 4 × 15,6 = 62,4 *cc* $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung erforderlich gewesen. Da 1 *cc* $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung 0,0112 *g* S_2O_3 anzeigt, so entsprechen die 62,4 *cc* Lösung 62,4 × 0,0112 = 0,69888 *g* S_2O_3; dies kommt einem Gehalte von 27,8 % S_2O_3 in der ursprünglichen Substanz gleich.

III. Nach Bestimmung I verbraucht die ursprüngliche Substanz 131 *cc* $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung; zieht man hiervon die für das ganze Thiosulfat verbrauchte Jodmenge, also 62,4 *cc* ab, so erhält man die dem Schwefelsäureanhydrid (SO_3) entsprechende Jodmenge, nämlich 68,6 *cc*. 1 *cc* $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung entspricht $\frac{SO_3}{20000}\,g = 0{,}004\,g\ SO_3$; die 68,6 *cc* zeigen somit $0{,}004 \times 68{,}6 = 0{,}2744\,g\ SO_3$ an, was einem Gehalte von 10,92 % SO_3 entspricht.

Analyse.	Berechnet	Procente:	SO_3 11,74,	S_2O_3 28,38
	Gefunden	»	» 10,92,[1])	» 27,76.

B. Ein Gemenge von 2,834 *g* ($Na_2S_2O_3 + 5\,H_2O$) und 2,4894 *g* ($Na_2SO_3 + 7\,H_2O$) wurde auf 100 *cc* in Wasser gelöst.

I. Auf 10 *cc* dieser Lösung wurden, als mittlerer Werth von mehreren Bestimmungen, 29,4 *cc* $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung verbraucht; für die ursprüngliche Substanz somit 294 *cc*.

II. 20 *cc* ursprünglicher Lösung, mit Strontiumnitrat ausgefällt und auf 100 *cc* verdünnt, lieferten ein Filtrat, von dem 50 *cc*, entsprechend 10 *cc* ursprünglicher Lösung, 11,5 *cc* $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung verbrauchten; unter Berücksichtigung der Correctur waren somit für das Thiosulfat der Substanz $10 \times (11{,}5 - 0{,}2) = 113$ *cc* $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung erforderlich = 23,77 % S_2O_3.

III. Für das schwefligsaure Salz verbleiben somit $294 - 113 =$ 181 *cc* $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung = 13,7 % SO_3.

Berechnet	Procente:	S_2O_3 24,00,	SO_3 14,61
Gefunden	»	» 23,77,	» 13,70.

Hat man neben der schwefligen und unterschwefligen Säure auch Schwefelsäure zu bestimmen, so erhitzt man eine neue Portion der ursprünglichen Lösung im Kohlensäurestrom so lange mit Salzsäure, bis die schweflige Säure vollständig verjagt ist und fällt dann im Rückstande mit Baryumchlorid die Schwefelsäure aus. Sind ausserdem noch lösliche Schwefelmetalle zugegen, so digerirt man die Lösung der ursprünglichen Substanz mit aufgeschlämmtem kohlensaurem Cadmium und bestimmt in der vom Schwefelcadmium abfiltrirten Flüssigkeit in der angegebenen Weise schweflige- und unterschweflige Säure, beziehungsweise auch Schwefelsäure.

---

[1]) Das verwendete krystallisirte schwefligsaure Natrium hat geringe Mengen von schwefelsaurem Salz enthalten; deshalb wurde bei dieser und den folgenden Bestimmungen zu wenig Schwefelsäure (SO_3) gefunden.

Zur Ermittelung des Schwefels in dem Schwefelcadmium oxydirt man den gut ausgewaschenen Niederschlag mit bromhaltiger Salzsäure und bestimmt die gebildete Schwefelsäure als Baryumsulfat.

Freiburg, i. Br., Universitätslaboratorium der med. Abtheilung.

Zur mikrochemischen Auffindung des Magnesiums.

Von

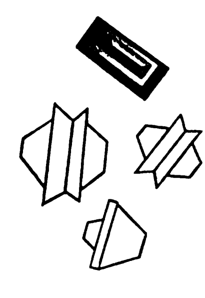
Dr. G. Romijn.

Die zuverlässigste mikrochemische Reaction auf Magnesium ist die Abscheidung als Ammoniummagnesiumphosphat und wird diese von Behrens in seiner »Mikrochemischen Analyse« an erster Stelle erwähnt.

Er befolgt dabei die von Streng gegebene Vorschrift und lässt das Doppelsalz nach Zusatz von Chlorammonium und Ammoniak aus angewärmter Lösung mittelst Natriumphosphats abscheiden. Er gibt dabei an, wie man sich vor Täuschungen durch die Metalle der Eisengruppe hüten kann. Die Krystalle werden nur aus stark verdünnter Lösung wohl ausgebildet erhalten.

Gelegentlich der Phosphorsäurebestimmung nach der Citratmethode fiel mir die ausserordentliche Dichtigkeit des hierbei erhaltenen Niederschlags von Ammoniummagnesiumphosphat auf. Diese Dichtigkeit liess auf das Vorhandensein von dicken, schweren Krystallen schliessen.

Fig. 12.



Ich versuchte daher den Zusatz der Citronensäure bei der mikrochemischen Reaction, und zwar mit bestem Erfolg. Es traten bei jeder Verdünnung die von Behrens erwähnten hemimorphen Krystalle auf, in den von ihm gezeichneten Formen, denen sich eine andere, höchst charakteristische Form, wie sie nebenstehende Figur 12 zeigt, zugesellte. Ausserdem wurde hierdurch die Möglichkeit einer Täuschung durch die oben erwähnten Metalle gänzlich ausgeschlossen, da bekanntlich das Ammoniummagnesiumphosphat auch bei ihrer Anwesenheit aus der Citratlösung rein ausfällt.

Als zweckmässigste Arbeitsweise fand ich die folgende: Man fügt zu einem Tropfen der zu untersuchenden Lösung nicht zu wenig Citronen-

säure in Pulverform, übersättigt die Mischung mit Ammoniak und dampft sie dann, ohne sich um einen möglicherweise entstehenden Niederschlag zu kümmern, über freier Flamme zur Trockne ab. Den Rückstand löst man in, mit etwa der zehnfachen Menge Wasser verdünntem, Ammoniak und bringt ein Körnchen Dinatriumphosphat in die Flüssigkeit. Nach einigen Secunden beginnt die Krystallisation. Auf diese Weise gelang es mir eine Spur Magnesium in einer Lösung nachzuweisen, die ausserdem Kobalt, Eisen, Chrom, Aluminium und Kalium enthielt. Die hierbei erhaltenen Krystalle waren zwar klein, etwa 15 μ, aber sehr schön ausgebildet. Bei etwas grösserem Gehalt an Magnesium wurden Krystalle von 30 μ und mehr erhalten. Eine ähnliche Lösung, die jedoch keinen Zusatz von Magnesiumsalz empfangen hatte, gab selbstverständlich keine Spur von Krystallen. Die Anwesenheit von viel Zink stört den mikrochemischen Nachweis der Magnesia.

Zur Prüfung der Fette auf Rancidität.

Von

A. Schmid.

Kantons-Chemiker, Frauenfeld.

Bis vor wenigen Jahren war noch die Ansicht vorherrschend, es sei der Gehalt eines Fettes an freien Fettsäuren ein Gradmesser für seine Rancidität; die Anzahl der Cubikcentimeter Normallauge, welche zur Neutralisation von 100 *g* Fett verbraucht wurden, sind als Ranciditätsgrad bezeichnet worden. Es musste aber auffallen, dass die Ergebnisse der Sinnenprüfung und die Bestimmung des Gehaltes an freien Fettsäuren häufig zu ganz verschiedener Beurtheilung eines Fettes hinsichtlich Verdorbenheit führten. Es ist dann auch auf der Jahresversammlung der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie im Jahre 1895 auf Antrag von Sendtner beschlossen worden, den Ausdruck »Ranciditätsgrad« durch »Säuregrad« zu ersetzen und gegenwärtig wird auch von den meisten Nahrungsmittel-Chemikern der Ausdruck »Säuregrad« gebraucht.

Zur Beurtheilung eines Fettes hinsichtlich Rancidität kann leider nur auf die Ergebnisse der Sinnenprüfung verwiesen werden, weitere Anhaltspunkte wären aber sehr wünschenswerth.

Durch meine Laboratoriumspraxis kam ich zu der Ansicht, es sei zu unterscheiden zwischen: »sauren Fetten«, »ranzigen Fetten«, sowie »sauren und ranzigen Fetten«. Ein Fett ist sauer, wenn der Gehalt an freier Fettsäure abnorm hoch, das freie Glycerin aber unverändert ist. Ein Fett ist ranzig, wenn der Gehalt an freier Fettsäure nicht hoch, das freie Glycerin aber theilweise oder ganz zu Aldehyden und Ketonen oxydirt worden ist.

Ein Fett ist ranzig und sauer, wenn neben einem hohen Gehalt an freien Fettsäuren auch Oxydationsproducte des Glycerins vorhanden sind.

Die Prüfung frischer, sowie ranzig riechender und schmeckender Fette auf Aldehyde und Ketone hat Resultate geliefert, die hoffen lassen, es werde in Kurzem möglich sein, den wirklichen Ranciditätsgrad der Fette auf chemischem Weg zu bestimmen. Die Prüfung auf Aldehyde und Ketone wurde wie folgt ausgeführt:

20 *g* des zu untersuchenden Fettes wurden mit 100 *cc* Wasser in einen Kochkolben gebracht und im Wasserdampfstrom (Apparat zur Bestimmung der flüchtigen Säure im Weine) destillirt. Als Vorlage diente ein 100 *cc* fassender Messkolben, in diesen wurden vor Beginn der Destillation 5 *cc* einer frisch bereiteten[1]) 1 procentigen Lösung von salzsaurem Metaphenylendiamin gebracht. Bei diesem Verfahren war der Farbenunterschied der Destillate bei frischen und ranzigen Fetten ähnlich demjenigen, der beim Nesslerisiren bei reinem Wasser und stark jauchehaltigem Wasser beobachtet wird; das Destillat zeigte bei frischen Fetten eine schwache Spur von gelblicher Färbung, während es bei ranzigen Fetten stark gelb oder gelbbraun gefärbt war.

Das Reagens kann auch nach der Destillation dem Destillat zugefügt werden, die Gelb-, respective die Gelbbraunfärbung tritt in diesem Falle nicht sofort, sondern allmählich ein, Zusatz des Reagens vor der Destillation scheint vortheilhafter zu sein.

Ein deutlicher Unterschied zwischen ranzigem Fett und frischem Fett wird auch beobachtet, wenn 20 *g* geschmolzenes Fett mit 1 *cc* einer 1 procentigen Lösung von salzsaurem Metaphenylendiamin geschüttelt werden, im Allgemeinen ist aber die Destillation zu empfehlen.

[1]) Da eine Lösung von salzsaurem Metaphenylendiamin bald gelblich wird, ist es unbedingt nöthig, eine frisch bereitete Lösung zu verwenden. Schon nach 24 Stunden ist die Lösung als Reagens weniger geeignet.

Versuchsweise wurde auch salzsaures Phenylhydrazin statt Metaphenylendiamin verwendet, letzteres scheint sich aber besser zu eignen. Versuche mit anderen Reagentien zum Nachweis von Aldehyden und Ketonen wurden nicht ausgeführt.

Bei der beschriebenen Art der Prüfung der Fette auf Rancidität gelangt man vor die Frage, bei welcher Stärke der Aldehyd- und Ketonreaction ist ein Fett als verdorben zu beanstanden oder bei welcher Menge des Fettes darf im Destillat kein Aldehyd und Keton nachweisbar sein? Es ist noch nicht möglich, diesbezügliche Vorschläge zu machen, es fehlt zur Zeit noch das Material für die Festsetzung von Grenzzahlen.

Da es schon wegen Mangel an passendem Untersuchungsmaterial nicht möglich ist, die Frage, ob das Ranzigsein eines Fettes wirklich allein auf Anwesenheit von Oxydationsproducten des Glycerins zurückzuführen ist, in einem Laboratorium zu erledigen, so würde es mich freuen, wenn auch von anderer Seite das beschriebene Verfahren geprüft und besprochen würde.

Untersuchungen über die Bestimmung der Phosphorsäure als Phosphormolybdänsäureanhydrid.

Von

Dr. P. Neumann.

Assistent am agriculturchemischen Universitätslaboratorium zu Königsberg, Ostpr.

C. Meineke hat zuerst Untersuchungen über die Bestimmung der Phosphorsäure als Phosphormolybdänsäureanhydrid angestellt und eine Methode veröffentlicht[1]), nach welcher er genaue Resultate erhalten hat. Nach ihm hat der nach dem Glühen des gelben Niederschlages von Phosphorammoniummolybdat erhaltene Körper die Zusammensetzung $24\,MoO_3 . P_2O_5$. Unter Benutzung der Arbeiten Meineke's und der von Fr. Hundeshagen[2]), welcher eingehende Untersuchungen über die Bedingungen der Bildung und Abscheidung des gelben Phosphorammoniummolybdats gemacht hat, ist Dr. Woy[3]) nach zahlreichen Ver-

---

1) Diese Zeitschrift **26**, 636 (1887) und Chemiker-Zeitung 1896, S. 108.

2) Diese Zeitschrift **28**, 141 (1889).

3) Chemiker-Zeitung 1897, S. 441 u. 469.

suchen zu dem Resultat gelangt, dass die bei der Bestimmung der Phosphorsäure nach der Molybdänmethode gewöhnlich zur Anwendung kommende Menge von Ammoniummolybdat unnöthig ist. Während nach der gewöhnlichen Molybdänmethode zur vollständigen Ausfällung der Phosphorsäure auf 0,1 *g* P_2O_5 100 *cc* einer 7,5procentigen Lösung von Ammoniummolybdat bisher als nöthig erachtet wurden, brauchen nach Woy 0,1 *g* P_2O_5 100 *cc* einer nur 3procentigen Ammoniummolybdatlösung, eine Menge, die der Zusammensetzung des Phosphormolybdänsäureanhydrids $24\,MoO_3 . P_2O_5$ entspräche. Ein Ueberschuss von 20 *cc* der Ammoniummolybdatlösung über die theoretisch zur Fällung nöthige Menge, sei, wenn nach seinen Angaben genau verfahren würde, reichlich genug. Genau nach den Angaben von Woy arbeitend, machte ich sowohl von reinem umkrystallisirtem Natriumphosphat ($Na_2HPO_4 + 12\,H_2O$) als auch von einigen Thomasschlacken Analysen.

Die Analysen mit Natriumphosphat gaben folgende Resultate:

0,50548 *g* Subst. gaben 2,5243 *g* ($24\,MoO_3 . P_2O_5$) = 0,09963 *g* P_2O_5,
0,50548 *g* « « 2,5296 *g* « « = 0,09983 *g* «
0,50548 *g* « « 2,5348 *g* « « = 0,10004 *g* «

für $Na_2HPO_4 + 12\,H_2O$:

	gefunden:	berechnet:
1)	19,71 % P_2O_5	19,83 % P_2O_5
2)	19,75 « «	
3)	19,79 « «	

Obwohl nun Woy bei der Analyse von Thomasschlacken in seiner Abhandlung erwähnt, dass er von vornherein darauf verzichtet habe, die Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat als Kriterium der Richtigkeit, sei es pro oder contra, mit heranzuziehen, da er dieser Bestimmungsform nicht die Schärfe beimessen könne, dass sie als entscheidender Maassstab für die thatsächliche Richtigkeit einer Phosphatbestimmung gelten kann, so hielt ich es doch für richtiger, die Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat bei den Analysen der Thomasschlacke nach Woy als Vergleich heranzuziehen, zumal trotz mancher Einwendungen, die man gegen sie neuerdings anführt, gegenwärtig keine genauere Bestimmungsmethode der Phosphorsäure vorhanden ist. Die zu den Analysen angewandten Thomasschlacken wurden nach den Angaben von Woy mit concentrirter Schwefelsäure aufgeschlossen.

Die Analyse einer Thomasschlacke nach der gewöhnlichen Molybdänmethode ausgeführt, ergab:

0,50063 *g* Substanz gaben 0,1965 *g* $Mg_2P_2O_7$ = 0,12569 *g* P_2O_5
0,50063 *g* « « 0,1966 *g* « = 0,12575 *g* «
0,50063 *g* « « 0,1961 *g* « = 0,12543 *g* «

gefunden:
1) 25,11 % P_2O_5
2) 25,12 « «
3) 25,05 « «

Die Analyse nach Woy ausgeführt:

0,50063 *g* Substanz gaben 3,1398 *g* ($24\,MoO_3 . P_2O_5$) = 0,12392 *g* P_2O_5
0,50063 *g* « « 3,1394 *g* « = 0,12390 *g* «

gefunden:
1) 24,75 % P_2O_5
2) 24,75 « «

Bei der Analyse einer andern Thomasschlacke gaben nach der gewöhnlichen Molybdänmethode:

0,5035 *g* Substanz 0,1242 *g* $Mg_2P_2O_7$ = 0,07874 *g* P_2O_5
0,5035 *g* « 0,1238 *g* « = 0,07848 *g* «

gefunden:
1) 15,64 % P_2O_5
2) 15,59 « «

Es gaben nach dem Verfahren von Woy:

0,5035 *g* Substanz 1,9528 *g* ($24\,MoO_3 . P_2O_5$) = 0,07707 *g* P_2O_5
0,5035 *g* « 1,9518 *g* « = 0,07703 *g* «

gefunden:
1) 15,31 % P_2O_5
2) 15,30 « «

Beim Vergleiche der Resultate dieser Analysen ergibt sich, dass bei Thomasschlacken nach dem von Woy angegebenen Verfahren 0,34—0,31 % P_2O_5 weniger erhalten werden als nach der gewöhnlichen Molybdänmethode.

Diese Differenzen konnten in Folgendem ihren Grund haben. Beim Wiederauflösen des gelben Phosphorammoniummolybdats in Ammoniak wird die Lösung nicht klar, ist stets mehr oder weniger gelbroth gefärbt und wird beim Erhitzen bis zum Blasenwerfen vollständig trübe unter Ausscheidung einer Eisenverbindung. Dass nun diese eisenhaltige

Ausscheidung nach den Angaben von Woy das Resultat kaum beeinträchtige, ist nicht anzunehmen; denn besteht die Trübung aus phosphorsaurem Eisen, so würde dieses, wenn es einen Bestandtheil des geglühten Phosphormolybdänsäureanhydrids bildete, die Richtigkeit des Resultats zu beeinträchtigen im Stande sein, da das Moleculargewicht des Phosphormolybdänsäureanhydrids $24 MoO_3 . P_2O_5 = 3598$, das des phosphorsauren Eisens $Fe_2(PO_4)_2$ nur 302 beträgt. In den geglühten Niederschlägen konnte stets eine nicht unbedeutende Menge von Eisen nachgewiesen werden.

Ich machte ferner die Beobachtung, dass bei längerem Stehen des Filtrats von dem gelben Ammoniumphosphormolybdat stets eine geringe Menge des letzteren sich abgeschieden hatte, welche nach dem Auflösen in Ammoniak beim Versetzen mit Magnesiamixtur die Phosphorsäurereaction gab. Da ich vermuthete, dass das Nachwaschen des gelben Niederschlages von Ammoniumphosphormolybdat mit Alkohol und Aether schädigend einwirken könnte, so machte ich einige Analysen ohne mit Alkohol und Aether nachzuwaschen.

0,5035 *g* Substanz gaben 1,9772 *g* ($24 MoO_3 . P_2O_5$) = 0,07803 *g* P_2O_5
0,5035 *g* « « 1,9754 *g* « = 0,077962 *g* «
0,5035 *g* « « 1,9760 *g* « = 0,077986 *g* «

gefunden:
1) 15,50 % P_2O_5
2) 15,48 « «
3) 15,49 « «

Diese Resultate, verglichen mit den nach der gewöhnlichen Molybdänmethode erhaltenen, geben nur noch 0,26 % P_2O_5 weniger. Da das Filtrat diesmal keine Ausscheidung von Phosphorammoniummolybdat wahrnehmen liess, so kann das Nachwaschen mit Alkohol und Aether als nicht geeignet angesehen werden.

In der Litteratur habe ich in Bezug auf die Löslichkeit des gelben Phosphorammoniummolybdats in Alkohol nur zwei Angaben gefunden. So gibt Hehner[1]) an, dass ein Theil phosphormolybdänsaures Ammon zu seiner Lösung 13513 Theile 45procentigen Alkohols bedarf; dagegen gibt Eggertz[2]) an, dass sich ein Theil in 620 Theilen Alkohol vom specifischen Gewicht 0,80 auflöse.

1) Diese Zeitschrift **21**, 568 (1882).
2) Journ. f. prakt. Chemie **79**, 496.

Da nun gegenüber den Resultaten nach der gewöhnlichen Methode immer noch eine Differenz von 0,26 % P_2O_5 blieb, so ging ich zu einem Versuch über, die Phosphorsäure mittelst der gewöhnlichen Molybdänlösung auf kaltem Wege durch Umrühren zu fällen und gleichfalls als Phosphormolybdänsäureanhydrid zu bestimmen.

50 *cc* der Phosphatlösung wurden mit Ammoniak fast neutralisirt und mit 120 *cc* der gewöhnlichen Molybdänlösung versetzt, und zwar unter Umrühren mittelst eines vielfach in chemischen Laboratorien zur Anwendung kommenden Rührwerkes. Man lässt 1/4 Stunde rühren, ohne dass die Wände des Becherglases berührt werden. Der Niederschlag setzt sich hiernach rasch zu Boden und wird nach 1/4 Stunde durch einen vorher ausgeglühten und gewogenen Goochtiegel, auf dessen Boden sich eine genügende Schicht gereinigten Asbestes[1]) befindet, mittelst Saugpumpe unter Decantiren abfiltrirt. Der Niederschlag wird alsdann dreimal mit einer Waschflüssigkeit von salpetersäurehaltigem Ammonnitrat (5 % Ammonnitrat, 1 % Salpetersäure nach Woy) unter Umschwenken des Becherglases aufgerührt, nach dem Absetzen jedesmal die darüber stehende Flüssigkeit decantirt und der Niederschlag schliesslich mit Hülfe der Waschflüssigkeit in den Goochtiegel gebracht. Den Goochtiegel setzte ich, wie auch bei den früheren Versuchen, in einen grösseren Porzellantiegel, wärmte zuerst mit kleiner Flamme etwa 10 Minuten an, steigerte die Hitze allmählich und vergrösserte die Flamme des gewöhnlichen Bunsenbrenners so, dass sie den Boden des Porzellantiegels vollständig umspülte. Nach etwa weiteren 15 Minuten hat der Niederschlag eine schwarzblaue Farbe angenommen und man hört nun mit dem Erhitzen auf. Während des Erhitzens färbt sich der gelbe Niederschlag orange, grünlich, blaugrün und schliesslich blauschwarz.

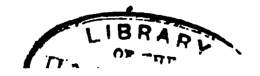
Von derselben Thomasschlacke, die vorhin angewandt worden, gaben:

0,50088 *g* Substanz 1,9958 *g* ($24\,MoO_3 . P_2O_5$) = 0,078767 *g* P_2O_5
0,50088 *g* « 1,9972 *g* « = 0,078822 *g* «
0,50088 *g* « 1,9968 *g* « = 0,078806 *g* «

gefunden:

1) 15,73 % P_2O_5
2) 15,74 « «
3) 15,73 « «

[1]) Zu meinen Versuchen vertheilte ich 1.5 *g* Asbest in 200 *cc* Wasser und füllte nach jedesmaligem Umschütteln zweimal den Goochtiegel mit diesem in Wasser suspendirten Asbest.



Diese Resultate stimmen mit den nach der gewöhnlichen Methode erhaltenen gut überein.

Von einer anderen Thomasschlacke gaben nach der gewöhnlichen Molybdänmethode:

0,50068 *g* Substanz 0,1227 *g* $Mg_2P_2O_7 = 0{,}07784$ *g* P_2O_5
gefunden:
15,55 % P_2O_5;

nach der zuletzt beschriebenen Methode durch Umrühren:

0,50068 *g* Substanz 1,9696 *g* $(24\,MoO_3 . P_2O_5) = 0{,}07773$ *g* P_2O_5
gefunden: 15,53 % P_2O_5.

Beim späteren Durchsehen der Litteratur fand ich, dass bereits Hanamann[1]) die Methode der kalten Fällung der Phosphorsäure durch Umrühren empfiehlt und ausdrücklich betont, dass man nach diesem Verfahren hochgrädige und eisenreiche Phosphate, ebenso auch Ackererden, genau untersuchen kann. Die Molybdänlösung, die Hanamann anwendet, hat fast die gleiche Zusammensetzung wie die gewöhnliche Molybdänlösung; doch bringt er den gelben Niederschlag auf's Filter, ein Verfahren, das viel umständlicher ist als die Anwendung des Goochtiegels.

Durch diese Untersuchungen können daher die seiner Zeit von Hanamann gewonnenen Resultate vollkommen bestätigt werden, und es kann diese Methode zur Phosphorsäurebestimmung sehr empfohlen werden, da sie wenig Zeit zu ihrer Ausführung beansprucht.

Ueber das Glühen des auf einem Papierfilter befindlichen phosphorsauren Ammoniummagnesiums.

Von

Dr. M. Schmoeger.

Vorstand der landwirthschaftlichen Versuchsstation Danzig.

An der hiesigen Versuchsstation wird schon seit langer Zeit das bei den üblichen Phosphorsäurebestimmungen erhaltene phosphorsaure Ammoniummagnesium sammt Filter in sehr einfacher, expeditiver Weise geglüht, respective verascht. Mir selbst erschien dieses Verfahren, als ich es zuerst sah, unzulässig; gegenwärtig bin ich jedoch von dessen

[1]) Chemiker-Zeitung 1895, S. 553; diese Zeitschrift **35**, 84 (1896).

Richtigkeit überzeugt. Vielleicht ist Manchem eine Beschreibung desselben von Nutzen.

Man hält meines Wissens ziemlich allgemein für nothwendig, dass der genannte Niederschlag beim Veraschen zuerst mit nur ganz kleiner Flamme erhitzt, und dass nur allmählich die Temperatur erhöht werden darf. Thut man das nicht, so kann (wie man annimmt) erstlich Niederschlag aus dem Tiegel mit fortgerissen werden; ferner schmilzt jener fest an das Platin an und der Tiegel wird angegriffen; drittens endlich hält es dann überhaupt schwer den Niederschlag weiss zu bekommen, er bleibt auch bei nachträglichem Glühen auf dem Gebläse noch häufig theilweise schwarz.

Dieses langsame, allmähliche Glühen ist aber, wenn es sich um eine grosse Zahl von Phosphorsäurebestimmungen handelt, recht lästig und nach den hiesigen Erfahrungen gar nicht nöthig.

Man kann zweckmässig folgendermaassen verfahren.

Das Filter mit Niederschlag wird im Trockenschrank bei 100—120° C. getrocknet. Sodann schüttet man den Niederschlag aus dem Filter, soweit dies ohne besondere Mühe möglich, in den Platintiegel, wischt etwaigen Niederschlag, der am Trichter in die Höhe gekrochen ist, nach vorherigem Anhauchen des letzteren an das Filter, faltet dasselbe zusammen und gibt es zum Niederschlag in den Tiegel. Nun setzt man den Bunsenbrenner gleich mit voller Flamme unter den mit aufgelegtem Deckel versehenen Tiegel und glüht, später bei schräg gelegtem Tiegel, bis das Filter, respective die Kohle, verbrannt ist. Schliesslich wird noch auf dem Gebläse erhitzt bis der Niederschlag ganz weiss geworden; dies wird immer leicht und bald erreicht. Das Gewicht des so erhaltenen Niederschlages stimmt vollständig mit dem Gewicht desjenigen überein, den man durch vorsichtiges, allmählich gesteigertes Glühen erhält, wie wir uns durch viele, zum Theil anderwärts ausgeführte Controlanalysen überzeugt haben.

Im Nachstehenden sind eine Anzahl für die vorliegende kleine Publication von Herrn Assistenten von Wülcknitz ausgeführte vergleichende Analysen zusammengestellt. In der ersten Rubrik ist das aus je 50 *cc* Superphospat-Lösung bei Anwendung der oben beschriebenen Methode erhaltene Gewicht des Niederschlages aufgeführt. Das in der zweiten Rubrik angegebene Gewicht der pyrophosphorsauren Magnesia wurde bei Verwendung von 50 *cc* derselben Superphosphatlösungen erhalten. Hier wurde aber der im Trockenschranke getrocknete Nieder-

schlag thunlichst vom Filter in den Tiegel gebracht, das Filter zusammengefaltet, am Platindraht ohne starkes Erhitzen verascht und die Asche zum Niederschlag in den Tiegel gegeben. Tiegel und Niederschlag wurden sodann über kleiner, den Tiegel kaum berührender Flamme schwach erhitzt bis schliesslich der Niederschlag verglimmte und dann allmählich die Flamme vergrössert. Zuletzt wurde auf dem Gebläse geglüht.

Nummer des Versuches	Es wurden Gramme $Mg_2P_2O_7$ erhalten:	
	nach unserer Methode	bei allmählich gesteigertem Erhitzen
1	0,2705	0,2718
2	0,2850	0,2850
3	0,2700	0,2700
4	0,2740	0,2745
5	0,2640	0,2650
6	0,2835	0,2835
7	0,2435	0,2427
8	0,2345	0,2345
9	0,0615	0,0618
10	0,1922	0,1930

Es ist also nicht ein einziges Mal eine wesentliche Differenz in dem Resultate der beiden Verfahren bemerkbar, und auch sonst haben wir nie eine solche wahrgenommen.

Nach dem Reinigen mit Säure erscheinen unsere Platintiegel unversehrt.

Bemerkung zu der Arbeit von Prof. Dr. E. Riegler. „Ein neues titrimetrisches Verfahren zur Bestimmung des Traubenzuckers, des Milchzuckers, sowie auch anderer durch Fehling'sche Lösung reducirbarer Körper."[1])

Von

Prof. Dr. K. B. Lehmann.

Vorstand des hygienischen Instituts, Würzburg.

Im Februar 1897, das heisst vor einem Jahre, theilte ich der physikalisch-medicinischen Gesellschaft in Würzburg mit, dass man Zuckerbestimmungen sehr einfach in der Weise ausführen könne, dass man nach Kochen mit Fehling'scher Lösung (in der üblichen Weise) entweder das nicht reducirte Kupfer im Filtrat, oder — bei kleinen Zuckermengen — die Menge des ausgeschiedenen Kupferoxyduls durch Titriren mit Jodkalium nach de Haën bestimmen könne. Ueber diesen Vortrag brachte die Münchner medicinische Wochenschrift sofort ein Referat, im März versandte ich etwa 60 Separatabdrücke des Vortrags und im Sommer 1897 erschien im Archiv für Hygiene Bd. XXX, pag. 268 unter dem Titel: »Eine neue einfache jodometrische Zuckerbestimmung« eine ausführlichere Mittheilung über meine Methode mit Angabe ihrer Verwendbarkeit für Zuckerbestimmungen der verschiedensten Art. (Traubenzucker, Milchzucker, Maltose, Invertzucker.)

Die oben citirte Arbeit von Riegler in dieser Zeitschrift **37**, 22 (1898, Heft 1) stellt lediglich eine sehr erfreuliche Bestätigung meiner Untersuchungen dar — sie stimmt absolut mit meinen Ergebnissen überein, ist aber 10 Monate nach meiner ersten Publication erschienen[2]). Ich bezweifle dabei natürlich nicht im mindesten, dass Riegler selbstständig auf die Methode gekommen ist, die so einfach und praktisch erscheint, dass nur im weit verbreiteten Vorurtheil gegen titrimetrische Methoden der Grund gefunden werden kann, dass sie nicht längst ein Forscher vorschlug. — Ich habe in neuerer Zeit speciell in Milch eine Reihe von Untersuchungen damit gemacht, und dabei zur Probe häufig, sowohl im Filtrat als im ausgeschiedenen Kupferoxydul, das Kupfer bestimmt, die Summe entsprach meist absolut genau der Kupfermenge, die ich in Form der Fehling'schen Lösung angewendet.

[1]) Soll natürlich heissen: „die Fehling'sche Lösung reducirender".

[2]) Prof. Dr. E. Riegler's Manuscript ist (wie auf dem Umschlag von Heft 6 des Bandes **36** (1897) dieser Zeitschrift angezeigt) am 13. April 1897 bei uns eingelaufen, konnte aber erst in Heft 1 des Jahrganges 1898 zum Abdruck gebracht werden. Die Redaction.

Zur Analyse weinsäurehaltiger Rohmaterialien.

Von

der **chemischen Fabrik**, vormals **Goldenberg, Goromont & Co.**,
in Winkel a. Rh.

Von Seiten unserer früheren Firma Goldenberg, Geromont & Co. ist eine Methode zur Bestimmung der Gesammt-Weinsäure in Weinhefen und Rohweinsteinen veröffentlicht worden,[1]) welche sich allgemein unter dem Namen Salzsäuremethode eingebürgert hat. Zur Erzielung übereinstimmender Resultate bei Ausführung der Methode durch verschiedene Analytiker dürfte es zweckmässig sein, die Einzelheiten des Verfahrens etwas genauer festzulegen, als es in der ursprünglichen Veröffentlichung geschehen ist, was durch nachstehende Angaben erreicht werden soll.

6 *g* fein gemahlene und gepulverte Hefe werden mit 9 *cc* verdünnter Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,1 mindestens 2 Stunden bei Zimmertemperatur digerirt. Die Masse wird dann quantitativ mit destillirtem Wasser in ein 100 *cc* fassendes Messkölbchen gespült. Nach dem Auffüllen auf 100 *cc* und tüchtigem Umschütteln filtrirt man durch ein trockenes Faltenfilter in ein trockenes Gefäss und misst sofort vom Filtrate 50 *cc* in ein Becherglas ab. Hierbei ist darauf zu achten, dass die 50 *cc* genau der Hälfte der 100 *cc* des Messkölbchens entsprechen.

Die abgemessenen 50 *cc* werden in dem mit einem Uhrglase bedeckten Becherglase vorsichtig mit 18 *cc* Pottaschelösung (10 *cc* = 2 *g* K_2CO_3) gekocht, und zwar vom Kochen an 10 Minuten lang, bis sich der kohlensaure Kalk pulverig abgeschieden hat. Nachdem das Uhrglas mit Wasser abgespült ist, wird der Inhalt des Becherglases durch ein Saugfilter abfiltrirt, das Becherglas mit siedendem Wasser bis zur neutralen Reaction ausgespült, der kohlensaure Kalk auf dem Filter ebenfalls mit siedendem Wasser ausgewaschen und die alkalische Flüssigkeit aus der Kochflasche schliesslich in eine Porzellanschale gebracht. Die Flüssigkeit in der Porzellanschale wird auf dem Wasserbade bis auf etwa 15 *cc* eingedampft, nach dem Erkalten sofort mit 3 *cc* Eisessig versetzt und 5 Minuten lang gerührt. Danach kann man die Analyse sogleich fortsetzen aber auch ruhig einige Zeit und eventuell bis zum nächsten Tage stehen lassen.

Nun gibt man 100 *cc* Alkohol von 94 bis 96 % zu und rührt wiederum 5 Minuten lang, bis der entstandene Weinsteinniederschlag,

[1]) Chemiker-Zeitung **12**, 390 (1888); diese Zeitschrift **28**, 371 (1889).

welcher anfangs käsig flockig ausfällt, fein körnig krystallinisch geworden ist.

Der Weinsteinniederschlag wird dann sofort in folgender Weise auf ein konisches Saugfilter gebracht: Man lässt den Niederschlag erst in der Schale ordentlich absitzen, giesst dann den darüber stehenden Alkohol durch das Filter und spült zuletzt den Niederschlag selbst auf das Filter. Nun wird zuerst die Schale mit Alkohol bis zu dem Verschwinden der sauren Reaction ausgespült und dann der Niederschlag auf dem Filter selbst gleichfalls bis zu dem Verschwinden der sauren Reaction ausgewaschen. Schliesslich wird der Niederschlag sammt Filter in ein Becherglas gebracht, der in der Porzellanschale haftende Weinstein mit siedendem Wasser dazu gespült, so dass man etwa 100 bis 120 *cc* Flüssigkeit hat, welche mit $^1/_2$ Normal Kalilauge titrirt werden.

Die Berechnung ist bei Weinhefen unter Berücksichtigung der früher bekannt gegebenen Correctur vorzunehmen.[1])

Bei der Untersuchung von Weinstein und weinsaurem Kalk werden 3 *g* der Substanz angewandt, diese ebenfalls mit 9 *cc* Salzsäure digerirt, die Masse wird dann aber auf 100,5 *cc* verdünnt und von dem Filtrate werden 50 *cc* zur Analyse weiter verwendet. Bei Weinstein und weinsaurem Kalk fällt die Correctur in der Berechnung weg.

Die $^1/_2$ Normal Kalilauge ist auf chemisch reinen Weinstein zu stellen, und zwar unter Benutzung desselben Lackmuspapiers, welches bei der Titration dient.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Schranz.

Formeln zur Berechnung bei indirecten Analysen gibt Ed. K. Landris[2]) und zwar ohne Angabe bestimmter, von den zu Grunde gelegten Atomgewichtszahlen abhängiger, Factoren.

Die beiden Formeln für die Bestimmung zweier Salze mit einem gemeinsamen Bestandtheil in einem Gemisch, von dem man das Ge-

[1]) Bei gefundenem Weinsäuregehalt von 20 % sind 0,7 % in Abzug zu bringen; und bei (20 + n) % zu rechnen (20 + n) % — (0,7 + n × 0,02) % Weinsäure.

[2]) The Journal of the American chemical Society **17**, 466 und **18**, 182.

sammtgewicht und die Menge des einen Bestandtheils kennt, sind die allgemeinen Formen der mit bestimmten Factoren in R. Fresenius' Anleitung zur quantitativen Analyse, VI. Aufl., Bd. 2, S. 131 angegebenen Formeln.

Bezeichnet W das Gewicht der Mischung, w das des gemeinsamen Bestandtheils, x das Gewicht des Salzes mit dem grössten Gehalt an dem gemeinsamen Bestandtheil, y das Gewicht des Salzes mit dem kleinsten Gehalt an dem gemeinsamen Bestandtheil, a den Gehalt eines Gewichtstheiles des Salzes x an dem Bestandtheil W, b den Gehalt eines Gewichtstheiles des Salzes y an dem Bestandtheil w, so ist:

$$y = \frac{w - aW}{b - a} \text{ und } x = W - y; \text{ oder}$$

$$x = \frac{w - bW}{a - b} \text{ und } y = W - x.$$

Bedeutet ferner A das Moleculargewicht des Bestandtheiles x und B das des Bestandtheiles y und ist W' das Gewicht, welches an Stelle von W vorhanden sein müsste, wenn w nur in Form des Salzes x vorläge, W'' das, welches vorhanden sein müsste, wenn w nur in Form von y zugegen wäre, so ergeben sich folgende Formeln:

$$x = \frac{A(W'' - W)}{B - A} \text{ und } y = W - x \text{ oder}$$

$$y = \frac{B(W - W')}{B - A} \text{ und } x = W - y.$$

Zur Bestimmung von Chlor, Brom und Jod behandelt Landris die Silbersalze mit Brom-, später mit Jodkalium, er erhält alsdann:

$$AgCl + AgBr + AgJ = W,$$

$$AgBr + AgJ = W' \text{ und } AgJ = W''$$

a, b und c sind die Moleculargewichte von AgCl, AgBr und AgJ. x, y und z sind die in W enthaltenen Mengen der verschiedenen Salze. Aus diesen Daten lässt sich nun folgende Formel ableiten:

$$x = \frac{a(W' - W)}{b - a},$$

$$y = \frac{b(W'' - W')}{c - b} - \frac{b(W' - W)}{b - a},$$

$$z = W'' - \frac{b(W'' - W')}{c - b}.$$

Zur Bestimmung der Aufnahmefähigkeit der Ackererde an Wasser hat J. L. Beeson[1]) einen neuen Apparat construirt, der sich

1) Journal of the chemical Society **17**, 769.

für den genannten Zweck gut eignet und eine Bestimmung in verhältnissmässig kurzer Zeit gestattet.

Die Vorrichtung besteht aus einer Bürette mit durch Kautschukschlauch unten angesetzter ⋏-förmiger Röhre. Das untere rechte Ende der Letzteren ist mit einer Ausflussspitze, Schlauch und Quetschhahn versehen, das andere linke Ende dagegen ist durch einen längeren Schlauch mit dem unteren dünnen Ende einer Extractionsröhre nach Stutzer verbunden. In dieses Rohr, das an seinem engen Theil mit einer Marke gezeichnet ist, bringt man einen siebartigen Boden, mit angeschmolzener längerer, an beiden Enden offener und oben umgebogener Capillare. Ueber das Sieb wird ein Stückchen Filtrirpapier gelegt und alsdann ein gewogenes Quantum Erde eingefüllt. Das Papier ist vorher anzufeuchten. Nach der Einfüllung der Erde wird der Apparat so eingestellt, dass das Wasser einerseits auf der Marke im unteren Theile des Extractionsrohres und andererseits auf dem Nullpunkt der Bürette einsteht. Dann wird die Bürette so weit gehoben, dass Wasser über der Erde steht. Ist dies erfolgt, so senkt man die Bürette wieder und liest nach richtiger Einstellung des Wassers auf die Marke im Extractionsrohr die Differenz in der Bürette ab.

Ueber Destillationen im luftleeren Raum macht L. Lederer[1]) Angaben. Zur Vermeidung eines Siedeverzugs bei Destillationen im luftverdünnten Raum hat bekanntlich Anschütz[2]) empfohlen in das Destillationskölbchen eine Capillare einzuschmelzen. Dieselbe leistet im Allgemeinen gute Dienste, lässt sich aber bei schmierigen Substanzen nur schwer reinigen. Diesem Uebelstande begegnet L. Lederer nun dadurch, dass er ein birnförmiges Destillationsgefäss mit seitlichem Tubulus benutzt. In diesem Tubulus steckt ein Stopfen mit Glasrohr, das an beiden Enden fein ausgezogen ist. Das Rohr kann jederzeit leicht herausgenommen und gereinigt werden.

Zum Wechseln der Vorlage bei fractionirter Destillation ohne Unterbrechung der letzteren verbindet Lederer den Kühler mit einem cylindrischen, mit Hahnrohr versehenen Gefässe, das mit seinem engen Theil in den Stopfen der eigentlichen Vorlage reicht. Will man die Letztere durch eine neue Vorlage ersetzen, so braucht man nur den Hahn des Zwischengefässes zu schliessen, welches

---

1) Chemiker-Zeitung **19**, 750.
2) Vergl. diese Zeitschrift **29**, 174 (1890).

nun das Destillat aufnimmt, so lange der Hahn geschlossen ist. Die Pumpe kann entweder an das Zwischengefäss, oder auch an die Vorlage angeschlossen werden.

Die Anwendung des Schwefelkohlenstoffs zur Auffindung kleiner Mengen Arsen nach dem Versetzen einer Schwefelammonium enthaltenden Lösung mit Säure schlägt F. Musset[1]) vor. Schüttelt man die Lösung mit Schwefelkohlenstoff, so wird aller Schwefel gelöst, etwa vorhandenes Arsen suspendirt, wodurch man eine nicht klare Lösung erhält, die abgegossen und weiter verarbeitet werden kann[2]).

Ferner schlägt der Verfasser vor den Schwefelkohlenstoff zu benutzen um Niederschläge, welche in Schwefelkohlenstoff löslich sind, aus wässrigen Lösungen, die den Niederschlag suspendirt enthalten, zu entfernen. Das Ausschütteln tritt in diesem Falle an die Stelle des Filtrirens. Die Lösung des Niederschlags kann man in einem Schälchen eindampfen.

Ueber eine zweckmässige Anordnung von Accumulatoren für chemische Laboratorien berichtet A. Schmidt[3]). Der Verfasser hat die von Elbs[4]) angegebenen Accumulatoren abgeändert, so dass folgende Einrichtung dadurch entstanden ist.

In einem Holzkasten befinden sich 4 aus Bleigefässen bestehende Accumulatoren von je 8 Ampère-Stunden Capacität, die vollständig geschlossen und nur oben mit einer Oeffnung zum Einfüllen der Säure versehen sind. Die positiven und negativen Drähte jeder Zelle sind mit einem Schaltbrett verbunden. Dieses befindet sich an der Vorderseite des Kastens, die positiven Drähte führen zur oberen, die negativen zur unteren Hälfte des Schaltbrettes.

Mittelst der Contactstöpsel, die in einer auf dem Kasten befindlichen Querleiste untergebracht sind, kann man entweder jeder einzelnen Zelle oder verschiedenen Zellen Strom entnehmen.

Einen neuen Thermoregulator beschreibt F. P. Dunnington[5]). Die Vorrichtung ist eine Modification des von dem Verfasser früher beschriebenen Instrumentes[6]) und besteht aus einem U-förmigen, weiten, mit Quecksilber gefüllten Rohr, dessen einer Schenkel zu einer

1) Pharm. Centralhalle **34**, 737.

2) Vergleiche hierzu auch den ganz ähnlichen Vorschlag von R. Fresenius, diese Zeitschrift **33**, 573 (1894).

3) Chemiker-Zeitung **18**, 468.

4) Diese Zeitschrift **34**, 179 (1895).

5) The Journal of the American chemical Society **17**, 781.

6) Diese Zeitschrift **22**, 543 (1883).

Capillare ausgezogen ist und zu einem birnförmigen Gefäss führt, das in den zu erwärmenden Raum gebracht wird. An dem anderen Schenkel befindet sich ein seitliches Ansatzrohr, welches zum Brenner führt; oben ist dieser Schenkel durch einen Gummistopfen verschlossen, in den ein verschiebbares, enges Rohr eingesetzt ist, welches in directer Verbindung mit der Gasleitung steht und am unteren Ende eine kleine seitliche Oeffnung besitzt, damit beim Steigen des Quecksilbers die Flamme nicht ganz erlischt. Der Thermoregulator ist auf einem Gestell montirt und mit einer Scala versehen.

Einen Apparat zur Dialyse im continuirlichen Strome von sterilisirtem Wasser unter vollständigem Ausschluss einer Infection empfiehlt A. Wroblewski[1]). Der Dialysator besteht aus einer hoch stehenden, mit Watteverschluss versehenen Mariotte'schen Flasche, deren Auslaufrohr (Hahnrohr) durch einen Schlauch mit einem dünnen Röhrchen verbunden ist, welches in die Bohrung eines einen Cylinder dicht verschliessenden Deckels luftdicht eingesetzt ist. In dem Cylinder befindet sich ein an zwei Glasstäben aufgehängter Pergamentschlauch zur Aufnahme der zu dialysirenden Substanz. Der Cylinder hat unten ein Abflussrohr mit Hahn für die äussere Flüssigkeit. In dem Maasse, wie aus diesem die Flüssigkeit abfliesst, strömt Wasser aus der Mariotte'schen Flasche nach. Vor dem Gebrauch sind die Gefässe und das Wasser zu sterilisiren. Der Apparat soll schnell arbeiten und eignet sich insbesondere zur Dialyse von Eiweissstoffen.

Einen Gasentwickelungsapparat beschreibt E. P. Harris[2]). Der Apparat besteht aus einem grösseren äusseren Reservoir für Säure und einem inneren kleineren von der Form eines Erlenmeyer'schen Kolbens, der an seinem unteren weiteren Theil eingeschnürt ist und unter dieser Einschnürung ein kleines Gefäss bildet. Von diesem geht seitlich ein ⊢förmiges Rohr ab. Dieses ist mit zwei sich nach unten öffnenden Ventilen, einem am oberen, einem am unteren Ende des verticalen Theiles, versehen und steht ganz in der Säure. Vermöge der Anordnung der Ventile kommt die nicht ausgenutzte Säure immer zur Verwendung und tritt durch die obere Oeffnung der Röhre ein, während die schwere und mit Salz gesättigte Flüssigkeit durch das untere Ventil abfliesst.

---

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1894, S. 692.
2) The Journal of the American chemical Society **17**, 809.

O. Hergt[1]) verbindet den einen Hals einer mit Säure gefüllten Woulfe'schen Flasche mittelst eines mit Quetschhahn verschliessbaren Kautschukschlauches mit einer Gummibirne. In den anderen Hals ist ein dickwandiges Kugelrohr so eingesetzt, dass es in die Säure taucht. In der Kugel befindet sich die feste Substanz. Das obere Ende der Kugel trägt ein Gasableitungsrohr. Durch Zusammendrücken der Gummibirne kann man die Säure in das Kugelrohr pressen. Schliesst man nun den Quetschhahn, so bleibt in der Woulfe'schen Flasche ein gewisser Ueberdruck erhalten, öffnet man den Quetschhahn wieder so hört der Druck im Innern des Apparates wieder auf.

Eine Handcentrifuge für chemische Arbeiten, die C. J. Cori[2]) construirt hat, erhält ihre rotirende Bewegung durch Auf- und Abwärtsbewegen einer mit Bohrung und Gewinde versehenen Rolle, die hierbei über einen mit Gewinde versehenen Stift läuft und diesem wie beim Drillbohrer eine drehende Bewegung gibt.

Einen Wassertrockenkasten zum Trocknen im Wasserstoffstrom beschreibt F. W. Morse[3]). Der Apparat besteht aus einem engen und einem weiten Gefäss, deren Zwischenraum mit Wasser gefüllt ist. Das äussere cylindrische Gefäss ist oben mit einem dritten concentrischen Cylinder mit Boden umgeben, so dass ein Zwischenraum entsteht, der mit Quecksilber gefüllt wird. Bedeckt man den Apparat mit einem Deckel, der einen cylindrischen Rand hat, so dass dieser Rand in das Quecksilber taucht, so wird ein vollkommen gasdichter Schluss erzielt.

Der Apparat ist ferner mit einer Zu- und Ableitung für den Wasserstoff, mit Wasserstandszeiger und mit einem Rohr für die Wasserdämpfe versehen. Letzteres kann mit einem Kühler verbunden werden.

Poröse Blöcke zum Trocknen von Filtern mit Niederschlägen etc., als Ersatz für unglasirte Thonteller, haben Peter Austen und W. Homer Broadhurst[4]) mit gutem Erfolg angewandt. Diese Blöcke werden aus gleichen Theilen Infusorienerde und gebranntem Gyps, nach Befeuchten der Mischung mit Wasser, geformt und nach dem Erhärten bei 100—120^{0} getrocknet. Das Formen geschieht auf einer leicht geölten Glasplatte, auf welche man gleichfalls geölte Glasstreifen im Viereck an einander legt. In die so gebildeten Kasten füllt man die breiförmige Mischung ein und streicht sie oben glatt ab.

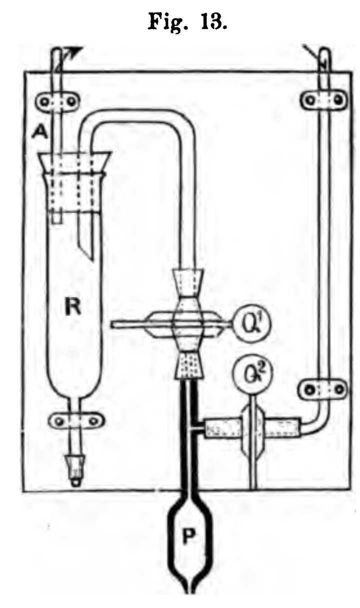
---

1) Chemiker-Zeitung **17**, 1599.
2) Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **50**, 456.
3) The Journal of the American chemical Society **15**, 709.
4) The Journal of the American chemical Society **17**, 472.

Eine Pipette mit selbstthätiger Einstellung hat B. Gerdes construirt; Wilh. Bersch[1]) beschreibt diese in Fig. 13 dargestellte Vorrichtung folgendermaassen:

Das in den Behälter R einmündende dünne Rohr A steht mit einem geeigneten Aspirator in Verbindung, welcher in R constant eine schwache Luftverdünnung unterhält. Die eigentliche Pipette P wird durch ein zweimal rechtwinklig gebogenes Rohr mit R verbunden. Senkt man nun die Spitze von P in die aufzusaugende Flüssigkeit und öffnet man den Quetschhahn Q^1, so wird die Flüssigkeit emporgesaugt, man schliesst den Quetschhahn sofort, wenn die Flüssigkeit über das seitlich in das aufsteigende Rohr der Pipette einmündende Rohr gestiegen ist. Würde man den Quetschhahn Q^1 zu lange offen halten, so würde hierdurch die Operation in keiner Weise gestört, die überschüssige Flüssigkeit sammelt sich dann in R an, von wo sie leicht abgeleitet werden kann.

Fig. 13.



Oeffnet man nun den Quetschhahn Q^2, so beginnt die Pipette auszufliessen, und da das Pipettenrohr an jener Stelle, an welcher das seitliche Rohr einmündet, fast capillar ist, reisst der Flüssigkeitsfaden stets genau an dieser Stelle, an welcher sich auch die Marke befindet, ab, während sich die zwischen Q^1 und der Capillare befindliche kurze Flüssigkeitssäule nicht ändert. Ist der Körper der Pipette leer, so kann sofort wieder eine weitere Abmessung ausgeführt werden. Um den Apparat leichter handhaben zu können, ist er auf einem Brette montirt, dieses trägt vier Füsse, welche an der Wand befestigt werden, die Pipette steht dann ungefähr 20 *cm* von dieser ab.

Gerdes hat diese Vorrichtung zunächst für die Zwecke der Rübenpolarisation bei der Selection construirt, um mit ihrer Hülfe stets

[1]) Neueste Erfindungen und Erfahrungen 1898, Seite 32; vom Verfasser eingesandt.

die gleichen Mengen Rübensaft, beziehungsweise Bleiessig, abzumessen, doch functionirt dieselbe so überraschend exact, dass sie wohl auch zu anderen Zwecken im Laboratorium des Analytikers wird Verwendung finden können. Der Pipette P kann selbstverständlich jede beliebige Form ertheilt werden, auch lassen sich die Kautschukverbindungen eliminiren und die Quetschhähne durch einfach durchbohrte Glashähne ersetzen, dann kommt mit den aufzusaugenden Flüssigkeiten nur Glas in Berührung, und es können auch Flüssigkeiten abgemessen werden, welche Kautschuk lösen oder zerstören.

Einen elektrischen Versuchsschmelzofen in kleinerem Maassstabe und einen Schmelzofen für continuirlichen Betrieb liefert die deutsche Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt a. M. [1]).

Der Erstere besitzt genau die Form des von Ducretet und Lejeune[2]) vor einiger Zeit beschriebenen Ofens, weshalb ich bezüglich desselben auf das Original verweise.

Der zweite Ofen dient zum Schmelzen strengflüssiger Metalle, zum Reduciren schwer reducirbarer Oxyde, zur Darstellung von Carbiden etc. Je nach dem Zweck kann der Tiegel aus Kohle sein, er bildet dann die negative Elektrode, welche mit dem negativen Kabel am Boden des Tiegels verbunden wird, die positive Elektrode in Gestalt eines Kohlenstiftes wird mit Hülfe einer Regulirschraube von oben in den Tiegel gesenkt. Ist der Tiegel aus einem anderen feuerfesten Material, so findet die Stromzuführung durch ein Loch im Boden des Tiegels statt. Der Ofen ist weiter mit einem Einfülltrichter sowie mit einem Abstich versehen.

Zur Reparatur schadhafter Platintiegel bringt man nach Fr. Stolba[3]) in die Risse des gereinigten Tiegels mittelst eines Pinsels Chlorsilber und glüht schwach in einem anderen mit Holzkohle gefüllten Tiegel aus. Wenn nöthig, wiederholt man die Operation. Zum starken Glühen können die reparirten Gefässe nicht verwendet werden.

Ein neues Sedimentirglas, das E. Spaeth[4]) beschreibt, hat die Form eines Champagnerglases, dessen unterer engerer Theil mit einem Hahn versehen ist. Der Hahnkern ist nicht durchbohrt, besitzt da-

---

1) Berg- u. Hüttenmännische Zeitung **54**, 273.
2) Diese Zeitschrift **34**, 177 (1895).
3) Casopis pro prumysl chemicky **5**, 41; durch Chemiker-Zeitung **19**, R. 249.
4) Zeitschrift f. angew. Chemie 1897, S. 10.

gegen eine Höhlung, die durch Drehung des Kerns von dem Innern des Glases abgeschlossen werden kann und dabei etwa abgesetzte organische oder anorganische Sedimente vor einer Vermischung mit der überstehenden Flüssigkeit schützt, wenn man diese abgiessen will.

Mittheilungen aus der analytischen Praxis macht R. Kissling [1]). Um fehlerhaft zusammengesetzte Glassorten zu erkennen, bringt der Verfasser die Gläser in Berührung mit einer titrirten verdünnten alkoholischen Natronlösung. Bei schlechten Gläsern macht sich bald eine Ausscheidung von Natriumsilicat bemerkbar, gleichzeitig nimmt natürlich auch die Alkalinität der Lösung ab, so dass man durch Zurücktitriren den Grad der Güte eines Glases bestimmen kann. Zweckmässig lässt man die alkoholische Lösung einige Tage mit dem Glas in Berührung.

Zur Aufbewahrung der Alkalimetalle empfiehlt Kissling das unter dem Namen »Sicherheitsöl« im Handel vorkommende Product, welches vermöge seines hohen Siedepunktes und seiner relativ hoch liegenden Entzündungstemperatur (150 ^{0}) vor anderen vorgeschlagenen Flüssigkeiten Vorzüge besitzt. Der Verfasser hat eingehende Versuche angestellt und gefunden, dass Natrium- und Kaliummetall auch nach $1^{1}/_{2}$ Jahren noch ihre silberweisse Farbe behielten. Beim Kalium war hier und da die Bildung von etwas Schwefelkalium zu bemerken.

Palladinirtes Kupferoxyd hat E. D. Campbell [2]) zur Verbrennung von Gasen benutzt und gefunden, dass die Verbrennung in den meisten Fällen schon bei bedeutend niedrigerer Temperatur vor sich geht wie bei Verwendung des gewöhnlichen Kupferoxyds. Die Verbrennung des Wasserstoffs beginnt zum Beispiel bei einer circa 95 ^{0} niedriger liegenden Temperatur, bei Acetylen beträgt der Unterschied 75 ^{0}, bei Propylen 50 ^{0} und bei Isobutylen 40 ^{0}. Für Kohlenoxyd wurde keinerlei Differenz gefunden.

Auf Wiedergabe der Einzelheiten der umfangreichen Arbeit muss ich hier verzichten. Zur Darstellung der Legirung kann man Kupfer oder Palladium im Verhätniss 10 : 1 zusammenschmelzen. doch gelingt die völlige Legirung nur durch öfteres Umschmelzen und plötzliche Abkühlung der geschmolzenen Masse. Gleichmässiger und leichter erhält man die Legirung in folgender Art: 3 *g* Palladiumdraht werden in 40 *cc*

---

1) Chemiker-Zeitung **19**, 1682.

2) American chemical Journal **17**, 681.

starker Salpetersäure gelöst und mit 10 *cc* Salzsäure eingedampft. Nach dem Eintrocknen auf dem Wasserbad wird dann mit 10 *cc* Salpetersäure und 3 *cc* Salzsäure aufgenommen und mit Wasser auf etwa 60 *cc* verdünnt. Zu dieser Lösung bringt man 300 *g* reines Kupferoxyd und trocknet die Masse bei 120°. Nach dem Trocknen wird zerrieben und durch ein 100-Maschensieb gesiebt. Dieses fein zerriebene Gemenge wird dann schliesslich mit Stärkekleister gemengt, mittelst einer Natriumpresse in Draht geformt und schliesslich bei höherer Temperatur geglüht.

In ähnlicher Weise, wie zuletzt angegeben, kann man auch das beim öfteren Reduciren und Oxydiren der Legirung sich ergebende feine Pulver wieder körnen.

Magnesiumamalgam, ein neues Reagens zur Reduction in neutraler Lösung, beschreiben H. Fleck und L. L. Basset[1]). Dasselbe stellt man am besten her durch Kochen von Quecksilber in einer oben offenen Glasröhre unter portionenweiser Zugabe der nöthigen Menge Magnesiumpulver und unter öfterem kräftigen Schütteln. Auch durch Erhitzen in einem hessischen Tiegel kann man dieses Reductionsmittel darstellen, doch erhält man nach der ersten Methode ein gleichmässigeres Präparat.

Die Verfasser haben mit Magnesiumamalgam Cyanwasserstoff in alkoholischer Lösung zu Methylamin reducirt. Benzonitril liefert, in gleicher Weise behandelt, einen noch nicht identificirten Körper, ebenso Acetophenon.

Die Verbindung wirkt analog wie das von Wislicenus und Kaufmann[2]) empfohlene Aluminiumamalgam.

Die Methode zur Reinigung von arsenhaltigem Schwefelwasserstoff, welche O. Jacobson[3]) vorgeschlagen hatte, ist von Z. H. Skraup[4]) einer genauen Prüfung unterworfen worden. Hiernach leistet das Verfahren in forensischen Fällen gute Dienste und man braucht nicht von chemisch reinen Reagentien auszugehen. Der Gasstrom darf jedoch nicht zu stark sein und auch die Jodmenge muss eine relativ grosse sein, um eine vollständige Zersetzung des Arsenwasserstoffs herbeizuführen.

---

1) The journal of the American chemical Society **17**, 789.
2) Vergl. diese Zeitschrift **35**, 342 (1896); **36**, 497 (1897).
3) Vergl. diese Zeitschrift **29**, 737 (1890).
4) Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **50**, 72.

Bei Verwendung eines 17 *cm* hohen, 15 *mm* weiten mit 64 *g* Jod gefüllten U-Rohrs, konnten 21 *g* Gas (aus käuflichem Schwefeleisen und roher Salzsäure) so gut wie vollständig von Arsen befreit werden, wenn diese Gasmengen innerhalb $6^1/_2$ Stunden entwickelt, respective durchgeleitet wurden. Bei Entwickelung von 26 *g* Schwefelwasserstoff in 3 Stunden erhielt Skraup schon einen stärkeren Spiegel. Das Jodrohr war bei all diesen Versuchen zwischen einen Chlorcalciumthurm und ein Gefäss mit Natronlauge eingeschaltet. Die Natronlauge absorbirt den Schwefelwasserstoff. Das aus letzterer austretende Gas wurde in erwärmte Salpetersäure geleitet, letztere später unter Zusatz von Schwefelsäure verdampft und im Marsh'schen Apparat geprüft. Da man in den meisten Fällen nur höchstens 10 *g* Schwefelwasserstoff braucht, so kann demnach die Jacobson'sche Methode auch in gerichtlichen Fällen verwendet werden, wenn man die von Skraup angegebenen Cautelen beobachtet.

Skraup hat auch bezüglich einer von Otto gemachten Beobachtung, wonach Arsenwasserstoff hauptsächlich im Anfangsstadium der Entwickelung entstehen soll, Versuche angestellt, deren Ergebnisse jedoch bewiesen, dass der Arsenwasserstoff das Gas während der ganzen Dauer der Einwirkung ziemlich gleichmässig verunreinigt. Auch auf die Reinheit der Reagentien kommt Skraup am Schlusse seiner Arbeit zu sprechen und empfiehlt die Prüfung derselben auf Arsen.

Zur Prüfung des phosphorsauren Natriums auf Natriumcarbonat kann man nach Geissler[1]) nicht in der Weise verfahren, dass man Chlorammonium und Magnesiumsulfat zur wässerigen Lösung gibt, wie dies von anderer Seite empfohlen wurde. Der Verfasser hat nämlich nachgewiesen, dass auch dann ein Niederschag von Ammonium-Magnesiumphosphat entsteht, wenn das Natriumphosphat frei von Carbonat ist. Der Vorgang wird durch folgende Formel erklärt:

$$Na_2HPO_4 + NH_4Cl + MgSO_4 = MgNH_4PO_4 + NaHSO_4 + NaCl.$$

Als empfindliche Reaction empfiehlt Geissler Phenolphtaleïn, das schon durch $^1/_{10}$ Procent Natriumcarbonat roth gefärbt wird. Reines Natriumphosphat ist ohne Einwirkung auf diesen Indicator.

Um kleinere Mengen Sauerstoff darzustellen, schlägt Delamotte[2]) vor, Natriumsuperoxyd mit Sand zu mengen und, am besten in einem

---

1) Pharm. Centralhalle **34**, 729.

2) Répert. de Pharm. **50**, 54; durch Chemiker-Zeitung **18**, R. 76.

Metallgefäss, welches man kühlen kann, tropfenweise mit Wasser zu versetzen. Organische Stoffe verhindern diese Reaction, da dieselben verbrannt werden. Etwa gebildetes Wasserstoffsuperoxyd zersetzt man leicht durch Zugabe von Cokespulver oder gebrannter Magnesia.

Zur Darstellung von Brom- und Jodwasserstoffsäure empfehlen J. H. Kastle und J. H. Bullock[1]) zwei bekannte Reactionen, welche man sehr leicht bei Vorlesungsversuchen und auch zur Gewinnung genannter Säuren anwenden kann. Bromwasserstoff wird hiernach hergestellt durch Einwirkung von 12 Molecülen Brom auf 1 Molecül Naphtalin, wobei nach den Angaben der Verfasser 6 Molecüle Bromwasserstoff entstehen können, also ein Hexabromnaphtalin gebildet wird. Das Naphtalin wird zweckmässig in Xylol oder Kerosen gelöst und das Brom tropfenweise aus einem Tropftrichter einfliessen gelassen. Das sich entwickelnde Gas leitet man in starke Bromwasserstoffsäure mit wenig rothem Phosphor, um etwa mitgerissenes Brom zurückzuhalten, alsdann durch ein mit rothem Phosphor gefülltes Rohr und schliesslich noch durch ein oder mehrere U-Röhren, die mit Phosphorpentoxyd gefüllt sind.

Zur Darstellung von Jodwasserstoff benutzen die Verfasser die von Etard und Moissan[2]) beobachtete Einwirkung von Jod auf Kolophonium. 10 *g* fein zerriebenes Jod werden mit eben so viel zerriebenem Kolophonium und einer genügenden Menge Sand innig gemengt und in eine entsprechend grosse Retorte eingefüllt. Letztere wird mit einer zweihalsigen Woulfe'schen Flasche verbunden und diese andererseits mit einem U-Rohr; welches rothen Phosphor enthält. Das Gas passirt dann noch einen Cylinder, welcher mit Glaswolle und Phosphorpentoxyd in abwechselnden Lagen gefüllt ist.

Beim Erwärmen des Retorteninhalts entströmt Jodwasserstoff, wobei jedoch ein braunes Oel und Jod mit überdestillirt. Dieses Oel wird nebst einem grossen Theil des Jods in der Woulfe'schen Flasche zurückgehalten, weiter gehendes Jod wird von dem Phosphor absorbirt.

---

1) American chemical Journal **18**, 105.
2) Bull. de la soc. chim. de Paris **34**, 69.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Weber.

Zur Analyse der Baryumgruppe. M. Fileti[1]) hat verschiedene Reactionen der Erdalkalimetalle dieser Gruppe auf ihre Empfindlichkeit geprüft und sich dann besonders mit dem qualitativen Nachweis dieser Elemente neben einander beschäftigt.

Kieselfluorwasserstoffsäure gibt mit einer 0,05 procentigen Baryumchloridlösung nach 15 Minuten eine Trübung und nach längerem Stehen einen Niederschlag, während eine 0,025 procentige Baryumchloridlösung erst gefällt wird, wenn man ein halbes Volumen Alkohol hinzufügt. Eine 3 procentige Strontiumchloridlösung wird durch Kieselfluorwasserstoffsäure, nach Zufügen eines gleichen Volumen Alkohols, in 15 Minuten gefällt; ein gleiches Verhalten zeigt eine 6 procentige Lösung nach Zusatz von einem halben Volumen Alkohol. Die bei Calciumsalzen durch Kieselfluorwasserstoffsäure und Alkohol entstehenden Niederschläge werden durch überschüssige Säure wieder gelöst.

Die Empfindlichkeit der Reaction auf Baryum wird durch die gleichzeitige Gegenwart von Strontium- und Calciumsalzen vermindert. Es gelingt jedoch der Nachweis von Baryumchlorid mit Kieselfluorwasserstoffsäure noch bei Anwesenheit der 30 fachen Menge Strontiumchlorid und der 40 fachen Menge Calciumchlorid in einer 0,05 procentigen, beziehungsweise 0,1 procentigen Baryumchloridlösung, wenn man zugleich ein halbes Volumen Alkohol hinzufügt.

Neutrale oder ammoniakalische 6 procentige Strontiumchloridlösungen werden durch Kaliumchromat in der Kälte sofort gefällt, auch in essigsaurer Lösung bildet sich in Gegenwart von Natriumacetat eine Abscheidung, welche durch Erhitzen begünstigt wird. Eine 2 procentige neutrale oder ammoniakalische Strontiumchloridlösung wird in der Kälte langsam gefällt, während bei Gegenwart von Natriumacetat und Essigsäure sofort eine Trübung entsteht, sofern Kaliumchromat im Ueberschusse vorhanden ist. Ein ähnliches Verhalten zeigt eine 1 procentige Strontiumchloridlösung.

Kaliumchromat bewirkt in einer 0,002 procentigen Baryumchloridlösung noch eine Trübung; etwa vorhandene Ammonsalze oder freie

[1]) Gazz. chim. italiana **21**, 365; vom Verfasser eingesandt.



Essigsäure vermindern die Empfindlichkeit der Reaction nicht, bedingen jedoch die Anwendung eines Ueberschusses von Kaliumchromat. Etwas weniger empfindlich, namentlich in Gegenwart von Ammonsalzen und freier Essigsäure, ist die Erkennung des Baryums mit Strontiumchromatlösung.

Die Anwesenheit von Strontium- und Calciumchlorid beeinträchtigt den Nachweis des Baryums mit Kaliumchromat nur wenig, verhindert aber die Abscheidung kleiner Mengen mit Strontiumchromat. So wird eine 0,004 procentige Baryumchloridlösung, welche die 300 fache Menge Strontiumchlorid oder die 2000—4000 fache Menge Calciumchlorid enthält, sofort durch Kaliumchromat gefällt; unter Anwendung von Strontiumchromat lässt sich dagegen keine deutliche Reaction mehr erzielen, wenn die Baryumchloridlösung weiter als bis zu 0,02 % verdünnt wird und zugleich die 60 fache Menge Strontiumchlorid oder die 100 fache Menge Calciumchlorid vorhanden ist.

Die Reaction auf Baryum mit Kaliumchromat oder Strontiumchromat ist mithin ungleich empfindlicher als diejenige mit Kieselfluorwasserstoffsäure. Wie aus obigen Angaben hervorgeht, versetzt man zum Nachweis des Baryums die zu prüfende Lösung zweckmässig mit Kaliumchromat in der Kälte, indem man zugleich so weit verdünnt, dass die Lösung weniger wie 0,5 % Strontiumsalze enthält. Bei Benutzung von Strontiumchromat ist die Prüfung in neutraler oder ammoniakalischer Lösung vorzunehmen, oder auch, wenn möglich, nach vollständiger Entfernung der vorhandenen Ammonsalze.

Die Anwesenheit von Calcium erschwert die Entdeckung kleiner Mengen von Strontium. C. Lüdeking[1]) hat gezeigt, dass neben Calcium beträchtliche Mengen von Strontium vorhanden sein können, ohne dass sich das letztere mit Calciumsulfatlösung nachweisen lässt. Bezüglich der Methode von D. Sidersky[2]) hat Fileti wie auch A. Russmann[3]) gefunden, dass dieselbe zum Nachweis kleiner Strontiummengen durchaus ungeeignet ist. Fileti schlägt daher die Abscheidung des Calciums mit Ferrocyankalium vor. Um das Calcium auf diesem Wege möglichst vollständig abzuscheiden, versetzt man die Chlorcalciumlösung mit überschüssigem Chlorammonium und viel Ammoniak,

1) Diese Zeitschrift **29**, 556 (1890).
2) Diese Zeitschrift **22**, 10 (1883).
3) Diese Zeitschrift **29**, 450 (1890).

erhitzt zum Kochen, gibt ein gleiches Volumen einer gesättigten Ferrocyankaliumlösung hinzu, kocht wiederum kurze Zeit und filtrirt nach 15 Minuten ab. Das Filtrat, welches nur noch Spuren von Calcium enthält, prüft man nochmals in gleicher Weise. Lösungen von Strontiumchlorid, wie auch verdünnte Lösungen von Baryumchlorid[1]) werden durch Ferrocyankalium nicht gefällt.

Auf Grund seiner Versuche schlägt der Verfasser die folgende Methode zur qualitativen Analyse der Baryumgruppe vor:

Die ausgewaschenen und in Wasser suspendirten Carbonate werden in verdünnter Essigsäure oder Salzsäure gelöst und die Kohlensäure durch Kochen verjagt. Bei Verwendung von Salzsäure ist deren Menge so zu bemessen, dass eine neutrale Lösung erhalten wird. Ein kleiner Theil der Lösung wird, nach Zusatz von wenig Ammoniak, mit Strontiumchromat oder, nach entsprechender Verdünnung, mit Kaliumchromat auf Baryum geprüft. In einem zweiten Theil der Lösung werden Baryum und Strontium durch Schwefelsäure gefällt und im Filtrate das Calcium in bekannter Weise nachgewiesen.

Ist kein Calcium vorhanden, so wird das Baryum aus dem Rest der Lösung mit Ammon und Kaliumchromat abgeschieden und im Filtrate das Strontium mit Schwefelsäure gefällt.

Hat sich jedoch das Vorhandensein von Calcium ergeben, so fügt man Ammoniak hinzu, bringt zum Sieden, versetzt mit dem gleichen Volumen gesättigter Ferrocyankaliumlösung und kocht nochmals auf. Nach dem Abfiltriren des Calciumniederschlages kann hierauf die Trennung von Baryum und Strontium auf zwei verschiedene Arten vorgenommen werden.

Es wird entweder das Baryum mit Kaliumchromat in der Kälte gefällt und das Filtrat weiter auf Strontium geprüft, indem man mit Kaliumsulfat zum Sieden erhitzt. Oder man fällt Baryum und Strontium in der Kälte mit Schwefelsäure und kocht die abgeschiedenen Sulfate 5—10 Minuten lang mit einer Lösung von 2 Theilen Kaliumsulfat und 3 Theilen Kaliumcarbonat in 30 Theilen Wasser. Den gut ausgewaschenen Niederschlag behandelt man mit Essigsäure oder Salzsäure und sucht in der sich ergebenden Lösung das Strontium durch eine der bekannten Reactionen nachzuweisen.

---

[1]) Unter 2% enthaltend.

Die letztere Trennung von Baryum und Strontium ist zwar keine sehr scharfe, sie genügt jedoch für den qualitativen Nachweis, da Baryumsulfat allein von Kaliumsulfat und Kaliumcarbonat nicht angegriffen wird.

Die Trennung des Baryums vom Strontium und Calcium nach der Methode von H. Rose[1]) durch Kochen der Sulfate oder der gelösten Salze mit einer Lösung von Kaliumcarbonat und Kaliumsulfat gelingt nach Versuchen von E. Kouklin[2]) am besten, wenn die Lösung auf 1 Theil Kaliumcarbonat 5 Theile Kaliumsulfat enthält. In diesem Falle geht die kleine Menge Strontiumsulfat, welche etwa unzersetzt bleibt, in Lösung und wird so von dem ungelöst bleibenden Baryumsulfat geschieden.

Nach P. E. Browning[3]) lässt sich die quantitative Trennung von Strontium und Calcium durch Behandlung der Nitrate mit Amylalkohol bewirken.

Neuere Versuche Browning's[4]) haben ergeben, dass sich die früher vorgeschriebene Menge Amylalkohol (30 *cc* für jede Behandlung) auf 10 *cc* vermindern lässt, wodurch zugleich die erforderlichen Correcturen entsprechend reducirt werden.

Die Anwendung dieser Methode zur qualitativen Trennung wird dadurch erschwert, dass sich einerseits beim Einkochen der Lösung der Nitrate mit Amylalkohol neben dem Strontiumnitrat auch eine kleine Menge einer Calciumverbindung ausscheidet, während andererseits das Strontiumnitrat in Amylalkohol nicht vollständig unlöslich ist. Wird jedoch die sich bildende Abscheidung nach dem Abgiessen des Alkohols gelinde geglüht und hierauf in Wasser und einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure gelöst, so bleibt die Calciumverbindung bei nochmaligem Einkochen mit Amylalkohol nunmehr sicher und vollständig gelöst. Die durch die Löslichkeit des Strontiumnitrats bedingte Schwierigkeit lässt sich durch Verwendung einer möglichst geringen Menge von Amylalkohol auf ein Minimum reduciren.

P. E. Browning[5]) schlägt daher zur qualitativen Trennung und zum Nachweis von Strontium und Calcium vor in folgender Weise zu

---

[1]) R. Fresenius, quant. Anal., 6. Aufl., Bd. 1, S. 554.

[2]) Journ. d. Russ. chem. Gesellschaft **22**, 322. — Journ. of the chemical Society **62**, 1276.

[3]) Diese Zeitschrift **32**, 468 (1893).

[4]) American Journal of Science **44**, 462; vom Verfasser eingesandt.

[5]) Journ. of anal. and applied Chemistry **6**, 343.

verfahren. Man löst das Gemisch von Strontium- und Calciumnitrat in einem Probircylinder in einigen Tropfen Wasser, setzt 5 *cc* Amylalkohol hinzu und erhitzt vorsichtig zum Sieden, bis der Siedepunkt des Alkohols, 128—130° C., erreicht ist. Da die vorgeschriebene Menge Amylalkohol nur 0,2 *g* Calciumnitrat zu lösen vermag, darf die zu verwendende Substanzmenge 0,2 *g* nicht überschreiten. Entspricht das vorhandene Strontium etwa 0,001 *g* oder mehr Strontian, so bildet sich eine sehr deutliche Abscheidung. Die directe Erkennung kleinerer Mengen von Strontium wird jedoch durch die in minimaler Menge sich abscheidende Calciumverbindung verhindert. In diesem Falle giesst man den Amylalkohol durch ein trockenes Filter, wäscht den geringen Rückstand mit 5 *cc* absolutem Aethylalkohol aus, welchen man gleichfalls durch das Filter giesst, und erhitzt alsdann den vorsichtig getrockneten Rückstand über einer Flamme zum Glühen.

Nach dem Erkalten gibt man einige Tropfen Wasser und einen Tropfen Salpetersäure hinzu und wiederholt die obige Behandlung mit Amylalkohol. Während das Calciumsalz nun vollständig in Lösung bleibt, gibt sich das Vorhandensein von mehr wie 0,0005 *g* Strontian durch eine deutliche Abscheidung zu erkennen. Bei spectroskopischer Prüfung der letzteren lässt sich keine Spur von Calcium mehr nachweisen.

Das bei der Behandlung mit Amylalkohol erhaltene Filtrat dient zum Nachweis des Calciums und wird zu diesem Zweck mit 2 *cc* verdünnter Schwefelsäure versetzt. Bei Versuchen, welche mit grösseren oder kleineren Mengen von Strontiumsalz allein ausgeführt wurden, zeigte sich hierbei eine schwache Trübung und nach einigem Stehen zuweilen ein unbedeutender Niederschlag von körniger Beschaffenheit. Der Nachweis des Calciums gelingt leicht in Mengen bis zu 0,0005 *g* Kalk; auch bei 0,0002 *g* liessen sich noch befriedigende Resultate erzielen. Der Niederschlag ist bei Gegenwart von Calcium deutlicher, dabei stets leicht und flockig und sammelt sich in Form schwimmender Massen.

In ähnlicher Weise, wie sich die Trennung des Baryums und des Strontiums vom Calcium durch Behandlung der Nitrate mit Amylalkohol [1]) ausführen lässt, gelingt nach P. E. Browning [2]) auch die quantitative

---

[1]) Diese Zeitschrift **32**, 468 und 469 (1893).

[2]) American Journal of Science **44**, 459; vom Verfasser eingesandt.

Trennung des Baryums vom Strontium, wenn man die entsprechenden Bromide der gleichen Behandlungsweise mit Amylalkohol unterwirft. Während nämlich das Baryumbromid in Amylalkohol fast unlöslich ist, löst sich das Strontiumbromid leicht. Die Löslichkeit dieser Bromide in 10 *cc* Amylalkohol, auf die entsprechenden Oxyde berechnet, beträgt etwa 0,0013 *g* Baryt und 0,2 *g* Strontian.

Bei Ausführung eines Versuchs werden zunächst die Carbonate der beiden Erdalkalimetalle in Bromwasserstoffsäure gelöst und die Lösung der Bromide zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird in einigen Tropfen Wasser gelöst und mit 10 *cc* Amylalkohol so lange zum Sieden erhitzt, bis der Siedepunkt des Alkohols erreicht ist. Das abgeschiedene Baryumbromid, welches auf einem Asbestfilter in einem Gooch'schen Tiegel gesammelt wird, lässt sich nicht als solches zur Wägung bringen, da dasselbe beim Trocknen kein constantes Gewicht annimmt. Browning löst daher das Baryumbromid wieder in Wasser auf und fällt das Baryum mit überschüssiger Schwefelsäure bei Gegenwart von Salzsäure nach der von F. W. Mar[1]) gegebenen Vorschrift. Das Baryumsulfat kann dann auf demselben Filter gesammelt und bestimmt werden.

Zur Abscheidung des Strontiums in dem alkoholischen Filtrate fällt man mit Schwefelsäure unter Zusatz von Aethylalkohol und bestimmt das Strontiumsulfat unter Anwendung eines Gooch'schen Tiegels.

Bei nur einmaliger Behandlung mit Amylalkohol wird meistens auch eine sehr geringe Menge der Strontiumverbindung mit ausgeschieden, wodurch der durch die Löslichkeit des Baryumbromids bedingte Fehler annähernd ausgeglichen wird, sofern Strontium in grösserer Menge vorhanden ist. Bei Gegenwart kleinerer Mengen von Strontium erscheint dagegen das gefundene Baryum der Löslichkeit des Baryumbromids entsprechend zu niedrig.

Löst man das abgeschiedene Baryumbromid in einigen Tropfen Wasser und einem Tropfen Bromwasserstoffsäure und wiederholt die Behandlung mit der gleichen Menge Amylalkohol wie oben, so scheidet sich das Baryumbromid nun fast vollständig rein ab. Die Resultate bedürfen jedoch in diesem Falle einer nicht unwesentlichen Correctur, dem gefundenen Baryum sind 0,0025 *g* Baryt hinzuzuaddiren, während die entsprechende Menge Sulfat, 0,0040 *g*, von dem gewogenen Strontiumsulfat in Abzug zu bringen ist.

---

[1]) Diese Zeitschrift **32**, 466 (1893).

Zur Darstellung der bei Anwendung der Methode erforderlichen Bromwasserstoffsäure versetzt der Verfasser eine Lösung von Bromkalium heiss mit einer berechneten Menge Schwefelsäure und Wasser und filtrirt das nach dem Erkalten sich abscheidende Kaliumsulfat ab. Das sich ergebende Filtrat wird hierauf destillirt und das Destillat auf's Neue der Destillation unterworfen, bis sich in demselben keine Spur von Schwefelsäure mehr nachweisen lässt.

F. W. Mar[1]) hat gezeigt, dass selbst grosse Mengen von freier Salzsäure die vollständige Abscheidung des Baryums durch Schwefelsäure nicht verhindern, wenn die letztere in grossem Ueberschuss vorhanden ist. Diese Fällungsweise bietet dabei in sofern einen Vortheil, als sich das abgeschiedene Baryumsulfat, in Folge seiner krystallinischen Beschaffenheit, leicht filtriren und auswaschen lässt.

Wie aus Versuchen von P. E. Browning[2]) hervorgeht, ist auch die Gegenwart von freier Salpetersäure und von Königswasser, bis zu 10 Volumprocent der Flüssigkeit, bei der Fällung des Baryums mit Schwefelsäure nicht hinderlich, sondern vielmehr zu empfehlen. Die Vollständigkeit der Fällung wird, bei Gegenwart von 10 Volumprocent Salpetersäure, auch dann nicht beeinträchtigt, wenn gewisse Substanzen, wie Ammoniumnitrat, Ammoniumcitrat, Natriumcitrat und Metaphosphorsäure zugegen sind, welche sonst eine lösende Wirkung auf das Baryumsulfat ausüben. Die in solchen Fällen von dem Baryumsulfat mit niedergerissenen Verunreinigungen machen jedoch eine Reinigung des Niederschlags nach der von Mar gegebenen Vorschrift erforderlich.

J. F. Sleeper[3]) suchte festzustellen, ob Baryumsulfat, welches durch beigemengte Kieselsäure verunreinigt ist, durch einfaches Verdampfen mit Flusssäure davon befreit werden kann. Es hat diese Frage eine gewisse Bedeutung bei der Bestimmung des Schwefels in Pyriten nach der Schmelzmethode, da vielfach angenommen wird, dass bei der Fällung des Baryumsulfats ein Theil der Kieselsäure mit niederfällt, wenn die vorherige Abscheidung der letzteren unterlassen wird.

Der Verfasser bestimmte zunächst die Schwefelsäure in einer Lösung von reinem Natriumsulfat und wiederholte die Bestimmungen unter Zufügen

---

1) Diese Zeitschrift **32**, 466 (1893).

2) Journ. of anal. and applied Chemistry **7**, 325.

3) Chem. News **69**, 63.

einer gewissen Menge von Natriumsilicat.[1]) Aus den erhaltenen Resultaten geht hervor, dass Kieselsäure von dem Baryumsulfat nicht mit niedergerissen wurde.

Da jedoch immerhin die Möglichkeit vorhanden ist, dass Baryumsulfat in sonstigen Fällen beigemengte Kieselsäure enthält und dann die Entfernung der letzteren durch Verdampfen mit Flusssäure nahe liegt, behandelte Sleeper reines Baryumsulfat mit Flusssäure. Es zeigte sich, dass die Flusssäure hierbei zersetzend auf das Baryumsulfat einwirkt, und zwar um so mehr, je grösser die angewandte Menge Flusssäure ist und je öfter die Behandlung wiederholt wird. Um diese Zersetzung zu verhüten, muss bei dem Verdampfen mit Flusssäure zugleich eine nicht zu geringe Menge Schwefelsäure hinzugefügt werden.

Zur quantitativen Bestimmung des Baryums bei Gegenwart von Strontium löst M. V. Riné[2]) die Chloride in möglichst wenig Wasser und fällt mit einem grossen Ueberschuss einer concentrirten Lösung von Natriumpyrophosphat. Der erhaltene Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, mit Methylalkohol bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction ausgewaschen und hierauf mit Dinitro-Parabenzoyl-Benzoësäure drei Stunden lang auf dem Wasserbade bei 70—80° C. digerirt. Nach dieser Zeit ist das Strontiumsalz vollständig in Lösung übergegangen, während der ungelöste Rückstand aus Baryumpyrophosphat besteht und nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen bestimmt werden kann.

Bei der Bestimmung geringer Mengen von Kalk lässt nach M. Krüger[3]) die titrimetrische Methode von Hempel[4]) eine grössere Genauigkeit erreichen als die gewichtsanalytischen Bestimmungsmethoden. Nach Hempel wird bekanntlich das abgeschiedene Calciumoxalat nach dem Abfiltriren und Auswaschen in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die an Calcium gebundene Oxalsäure durch Titration mit Permanganatlösung bestimmt.

Die titrimetrische Methode bietet namentlich auch bei der Ausführung von Aschenanalysen den Vorzug, dass in Essigsäure unlösliche

---

[1]) Die Versuchsbedingungen waren so ausgewählt, dass auf etwa 2,1 *g* Baryumsulfat 0,045 *g* Kieselsäure in Form von Natriumsilicat vorhanden waren.

[2]) Rép. de Pharm. **50**, 307. — Zeitschrift des allgem. österreich. Apotheker-Vereins **48**, 599.

[3]) Zeitschrift f. physiol. Chemie **16**, 445.

[4]) R. Fresenius, quant. Anal., 6. Aufl., Bd. 1, S. 238.

Verbindungen, wie Kieselsäure, Eisenphosphat etc. vor der Fällung des Kalks mit Oxalsäure nicht entfernt werden müssen. Man hat in solchem Falle nur die Asche in verdünnter Salzsäure zu lösen und den Kalk nach dem Versetzen mit Ammoniumacetat in der Wärme mit Ammoniumoxalat zu fällen. Die geringen Mengen von Kohle, welche nach der Veraschung leicht zurückbleiben und sich mit dem oxalsauren Kalk auf dem Filter befinden, beeinflussen nach dem Verfasser die Bestimmung der Oxalsäure nicht.

Zur Bestimmung des Calciumcarbonats und des Magnesiumcarbonats in Erden, Aschen etc. kann man nach A. Trubert[1]) in folgender Weise verfahren.

Man behandelt eine abgewogene Menge der getrockneten Probe mit verdünnter Salzsäure und bestimmt das Volumen der sich entwickelnden Kohlensäure. Nach Reduction des ermittelten Gasvolumens auf 0° C. und 760 *mm* Druck berechnet man die Menge Normalsäure, welche zur Entwicklung dieser Kohlensäuremenge erforderlich ist.

Hierauf behandelt man das gleiche Gewicht der getrockneten Probe mit der berechneten Menge Normalsäure, bis die Zersetzung der Carbonate vollständig beendet ist, filtrirt den ungelöst bleibenden Rückstand ab und bringt denselben nach dem Trocknen zur Wägung. Aus der ermittelten Kohlensäuremenge und der in Lösung gegangenen Gesammtmenge der Carbonate lässt sich das Verhältniss des vorhandenen Calcium- und Magnesiumcarbonats berechnen.

Eine zwar weniger genaue, jedoch sehr einfache Methode hat A. de Saporta[2]) zur Bestimmung des kohlensauren Kalks in Ackererden vorgeschlagen.

Zunächst wird Salzsäure, welche frei von Schwefelsäure ist, bei 15° C. auf ein specifisches Gewicht von genau 1,100 gebracht. Bei abweichender Temperatur ist eine Correctur unbedingt erforderlich. Löst man in 200 *cc* dieser Salzsäure, welche bei 15° C. abgemessen wurden, 41,6 *g* gepulverten weissen Marmor, so zeigt die erhaltene Lösung nach dem Erkalten auf 15° C. ein specifisches Gewicht von 1,200. Um nun in einer Ackererde den Gehalt an kohlensaurem Kalk zu bestimmen, übergiesst man 41,6 *g* der trockenen Erde in einer etwa 1 *l* fassenden Flasche mit 200 *cc* Salzsäure. Nach dem Entweichen der

---

1) Comptes rendus **119**, 1009.
2) Comptes rendus **120**, 215.

Kohlensäure und nach dem Absitzen des unlöslichen Rückstandes wird die klare Lösung abgezogen und das specifische Gewicht derselben festgestellt. Aus der Differenz der specifischen Gewichte lässt sich dann die Menge des in der Erde enthaltenen Calciumcarbonats berechnen. Zur Prüfung der Methode stellte sich der Verfasser unter anderem ein Gemenge gleicher Theile einer Erde, welche kein Calciumcarbonat enthielt, und von reinem Marmor her und behandelte das Gemenge in der vorgeschriebenen Weise. Es ergab sich hierbei ein specifisches Gewicht der resultirenden Lösung von 1,150, entsprechend 50 % kohlensaurem Kalk.

Wie leicht ersichtlich, müssen jedoch die Resultate bei dieser Methode durch die Gegenwart anderer löslicher Substanzen wesentlich beeinflusst werden.

Eine Methode zur Bestimmung des Kalks bei Gegenwart auch grösserer Mengen von Thonerde, Magnesia, Eisenoxyd und Phosphorsäure gründet A. Guyard[1]) darauf, dass Thonerde, Eisenoxyd, Kalk und die Phosphate dieser Basen in einer ammoniakalischen Lösung von Ammoniumcitrat löslich sind und dass der Kalk aus dieser Lösung mit Hülfe von Ammoniumoxalat leicht und vollständig abgeschieden werden kann, wenn ein Ueberschuss von Ammoniumcitrat möglichst vermieden wird. Das erhaltene Calciumoxalat kann geglüht und direct gewogen werden. Enthält die Lösung jedoch geringe Mengen löslicher Kieselsäure, so scheidet sich ein Theil derselben mit ab und reisst zugleich etwas Eisenoxyd und Thonerde mit nieder, so dass in solchen Fällen eine Reinigung des Calciumniederschlages nöthig wird.

Die Gegenwart von Magnesia beeinträchtigt die Bestimmung des Kalks nicht. Um die Abscheidung von phosphorsaurer Ammon-Magnesia zu verhindern, genügt es, die Fällung des Kalks bei 70—80° C. vorzunehmen. Nach der Abscheidung des Kalks kann im Filtrate die Bestimmung der Magnesia oder auch der Phosphorsäure vorgenommen werden.

Der Verfasser gibt diesem Verfahren den Vorzug vor der Abscheidung des Kalks aus essigsaurer Lösung.

Th. Salzer[2]) hat bei einer Untersuchung über das Verhalten des Schwefels und der Halogene gegen neutrales Natriumpyrophosphat die Beobachtung gemacht, dass in einer Auflösung von pyrophosphorsaurem

---

[1]) Bulletin de la société chimique de Paris [3. sér.] **41**, 339.

[2]) Archiv der Pharmacie **231**, 663; vom Verfasser eingesandt.

Kalk in Natriumpyrophosphat der Nachweis des Calciums mittelst Ammoniumoxalats nicht glatt gelingt.

Ueber die Vertheilung von Basen und Säuren in Lösungen, welche Calcium, Magnesium, Kohlensäure und Schwefelsäure enthalten, und über die Zusammensetzung von Mineralwassern hat C. H. Bothamley[1]) eine Reihe von Versuchen angestellt, aus welchen der Verfasser glaubt schliessen zu können, dass die Schwefelsäure zunächst an Magnesium und nicht, wie bisher gewöhnlich angenommen wurde, an Calcium zu binden ist.

IV. Specielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie und Landwirthschaft bezügliche.

Von

L. Grünhut.

Zur Bestimmung von Dextrose und Lävulose neben einander, insbesondere in Süssweinen ist von verschiedenen Seiten versucht worden, das von Kjeldahl[2]) angegebene Princip der Ausführung zweier Reductionsversuche mit verschiedenen Mengen Fehling-scher Lösung heranzuziehen. A. Hilger und O. Leixl[3]) erhielten bei einigen Versuchen mit Malagaweinen günstige Resultate nach diesem Verfahren. M. Barth[4]) weist dagegen darauf hin, dass die Unterschiede im Reductionsvermögen zu gering seien, um mit Sicherheit die beiden Zuckerarten nach diesem Princip neben einander bestimmen zu können.[5]) Er empfiehlt in erster Linie die Titration nach Soxhlet-Sachsse und stellt zur Vereinfachung der Arbeitsweise Versuche in Aussicht, um das Sachsse'sche volumetrische Verfahren in ein gewichtsanalytisches zu verwandeln.

R. Woy[6]) empfiehlt eine neue Methode, welche gestattet, aus einer gewichtsanalytischen Bestimmung nach Kjeldahl und aus der Polari-

---

[1]) Journal of analytical and applied Chemistry **7**, 322.

[2]) Vergleiche diese Zeitschrift **35**, 347 (1896).

[3]) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **4**, 116.

[4]) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **4**, 287.

[5]) Meine Erfahrungen decken sich mit diesen Ausführungen Barth's vollständig. L. G.

[6]) Zeitschrift für öffentliche Chemie **4**, 33; vom Verfasser eingesandt.

sation die Menge beider Zuckerarten sehr genau zu berechnen. Er vermeidet jedoch hierbei den principiellen Fehler, das Kupfer-Reductionsvermögen zunächst auf Invertzucker auszurechnen, wie das bei dem Verfahren von C. Neubauer[1]), beziehungsweise bei der von Halenke und Möslinger[2]) herrührenden Modification desselben geschieht. Woy argumentirt folgendermaassen:

Der Wein enthalte in 100 *cc* x *g* Dextrose und y *g* Lävulose. Die zum Reductionsversuch verwendeten 25 *cc* verdünnten und in üblicher Weise vorbereiteten Weines entsprechen $\frac{100}{v}$ *cc* ursprünglichem Wein; sie enthalten dann $\frac{x}{v}$ *g* Dextrose und $\frac{y}{v}$ *g* Lävulose. Bei dem Reductionsversuch nach Kjeldahl findet man C *g* Kupfer. Diesen C *g* würden nach Kjeldahl's Tabellen entweder d *g* Dextrose oder l *g* Lävulose entsprechen. Es ist dann nach Kjeldahl[3]) die folgende Gleichung richtig:

$$C = \frac{C}{d} \cdot \frac{x}{v} + \frac{C}{l} \cdot \frac{y}{v}.$$

Diese Gleichung lässt sich einfacher in folgender Form schreiben:

$$v = \frac{x}{d} + \frac{y}{l}.$$

Bezeichnet p die Polarisation (einschliesslich des Vorzeichens), bezogen auf eine 200 *mm* lange Schicht des ursprünglichen Weines, bestimmt bei 20° C. und ausgedrückt in Graden Soleil-Ventzke[4]), so ergibt sich aus den vom Verfasser zu Grunde gelegten

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **10**, 827.

[2]) Diese Zeitschrift **34**, 268 (1895).

[3]) Diese Zeitschrift **35**, 347 (1896).

[4]) Für Kreisgrade bei 20° C ergibt sich (unter Benutzung der jetzt üblichen Werthe $[\alpha]_{D 20^0}$ für Dextrose $= + 52{,}5^0$, für Lävulose $= - 93{,}0^0$) die zweite Bestimmungsgleichung zu

$$1{,}05\,x - 1{,}86\,y = p.$$

Die Schlussformeln lauten dann

$$y = \frac{vd - 0{,}9524\,p}{1{,}7714 + \frac{d}{l}}$$

$$x = vd - \frac{d}{l}\,y.$$

L. G.

Werthen für das specifische Drehungsvermögen die folgende Gleichung:

$$\frac{x}{0,3268} - \frac{y}{0,18376} = p.$$

Aus beiden aufgestellten Gleichungen berechnet sich

$$y = \frac{vd - 0,3268\,p}{1,7784 + \frac{d}{l}}$$

$$x = v\,d - \frac{d}{l}\,y.$$

Diese Methode ist in ihren theoretischen Grundlagen (bis auf die geringe Veränderlichkeit des specifischen Drehungsvermögens mit der Concentration) vollständig einwandfrei und verdient wegen der bequemen Durchführbarkeit nach meinem Dafürhalten den Vorzug vor jedem anderen Verfahren. Dieselben Formeln müssen auch gelten, wenn man die Reduction nach Allihn ausführt und unter d den Dextrosewerth nach der Allihn'schen Tabelle, unter l den Lävulosewerth nach der Tabelle von Hönig und Jesser[1]) versteht. L. G.

Die Unterschiede zwischen der natürlichen und der künstlichen Verdauung beruhen nach A. S. Lea[2]) darauf, dass bei ersterer beständige Bewegung herrscht, dass die Verdauungsproducte continuirlich entfernt werden und dass eine continuirliche Zufuhr neuer Mengen von Verdauungsflüssigkeit erfolgt. Der Verfasser suchte die beiden ersten Bedingungen experimentell nachzuahmen, indem er Versuche in einem beweglichen Dialysator vornahm. Es ergaben sich mit Beziehung auf die Verdauung der Stärke durch Speichel folgende Unterschiede gegenüber dem Versuch im Becherglas oder Kolben.

1. Die Geschwindigkeit der Verdauung ist vergrössert.
2. Es wird ein relativ grösserer Antheil Stärke völlig verzuckert (in Maltose übergeführt), beziehungsweise ein relativ kleinerer bleibt beim Zwischenstadium der Dextrinbildung stehen. Dieser Unterschied ist bei verdünnten Lösungen minder ausgeprägt.
3. Die Versuche rechtfertigen die Annahme, dass im animalischen Verdauungstractus die Stärke vollständig verzuckert wird.
4. Bei den Versuchen wurde die Bildung keiner anderen Zuckerart als Maltose beobachtet.

---

1) Vergl. diese Zeitschrift **33**, 248 (1894).

2) Journal of physiol. **11**, 226; durch Journal of the chemical Society **58**, 536.

Eine zweite Versuchsreihe bezog sich auf die tryptische Verdauung der Eiweisskörper. Der Verfasser fand, dass, unter sonst gleichen Bedingungen, bei der gewöhnlichen künstlichen Verdauung ein grösserer unverdauter Rückstand bleibt als beim Dyalisatorversuch, sowie dass sich bei ersterer mehr Leucin und Tyrosin bilden als bei letzterem.

Ueber die Genauigkeit des Probefärbens liegen einige Versuche von Ch. S. Boyer[1]) vor. Zwei Muster von geraspeltem Campecheholz ergaben auf Grund der Probefärbung ein Werthverhältniss 100:128,5. In denselben Proben wurde mit Hülfe der Hautpulvermethode der Farbstoffgehalt bestimmt, und auf diesem Wege ein Werthverhältniss 100:130,4 festgestellt. Endlich ergab sich nach Trimble's volumetrischer Methode, die sich auf die Farbenreaction mit Kupfersulfat gründet, ein Werthverhältniss 100 : 127. 6 Proben Sumachextract ergaben durch Probefärben ein Werthverhältniss 100 : 146,7 : 120 : 105 : 122 : 134. Durch Tanninbestimmung mittelst Hautpulvers ergab sich das Werthverhältniss 100 : 145,5 : 119,7 : 107,2 : 119,9 : 136,1.

Bei des Verfassers Versuchen hat sich also eine gute Uebereinstimmung der Probefärbungen mit den Resultaten der chemischen Analyse herausgestellt.

Zur raschen Bestimmung des Mangans in Manganbronze empfiehlt J. Jones[2]) folgende Ausführungsweise der Hampe'schen Methode[3]). Man löst 5 bis 10 *g* Bohrspäne in Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,20 auf, und zwar unter möglichster Vermeidung eines Säureüberschusses. Die Lösung bringt man ohne Filtration in einen hohen Maasscylinder und bringt ihr Volumen auf 300 *cc*. Dann leitet man einen raschen Schwefelwasserstoffstrom durch, bis die Lösung farblos ist, lässt das ausgeschiedene Schwefelkupfer absitzen und decantirt durch ein trockenes Filter 180 *cc* der klaren Flüssigkeit (entsprechend 3—6 *g* der angewandten Substanz). Diese dampft man auf 10 *cc* ein, fügt 25 *cc* starke Salpetersäure hinzu, dampft wieder auf die Hälfte ein und gibt wieder Salpetersäure zu. Man kocht weiter, gibt einen Löffel voll Kaliumchlorat hinzu, setzt nach 10 Minuten einen zweiten Löffel voll Kaliumchlorat zu, kocht dann bis kein Chlor mehr vorhanden ist, lässt erkalten

1) Journal of the American chemical Society **17**, 468.
2) Journal of the American chemical Society **15**, 414.
3) Vergl. diese Zeitschrift **32**, 369 (1893).

und filtrirt mit Hülfe der Saugpumpe über ein Asbestfilter. Man wäscht mit starker Salpetersäure, durch welche man zuvor einen Luftstrom gesaugt hat, eisenfrei und dann mit kaltem Wasser säurefrei. Man bringt den Asbest mit dem Niederschlag in das benutzte Becherglas zurück, löst in 5 *cc* Eisenvitriollösung und titrirt mit Chamaeleonlösung, welche 1,149 *g* $KMnO_4$ im Liter enthält zurück. 1 *cc* derselben entspricht 0,001 *g* Mangan. Die Eisenvitriollösung wird mit 2 procentiger Schwefelsäure bereitet; am besten entsprechen je 5 *cc* derselben 10 *cc* Chamaeleonlösung.

Das Verfahren soll in weniger als einer Stunde durchgeführt werden können und soll wegen des niedrigen, 0,1 % nur selten übersteigenden Mangangehaltes [1]) recht befriedigende Resultate geben.

Nasse Bleiproben. Die üblichen trockenen Bleiproben geben nach A. H. Low [2]) bei manchen Erzen zu niedrige Resultate, bei anderen — namentlich bei oxydischen, eisen- oder kupferhaltigen — zu hohe. Der Verfasser hat deshalb zwei neue nasse Proben ausgearbeitet.

Permanganatmethode. [3]) 1 *g* Erz wird in einem Kolben mit Königswasser gelinde erwärmt, bis vollständige Zersetzung eingetreten ist. Man setzt 10 *cc* starke Schwefelsäure zu und erhitzt über freier Flamme bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen. Nach dem Abkühlen gibt man 50 *cc* Wasser zu, erhitzt dann wieder zum Kochen, filtrirt durch ein kleines Filter und wäscht mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 10). Der Niederschlag wird mit 50 *cc* heisser halbgesättigter Salmiaklösung in ein Becherglas gespritzt. Nachdem man durch Umrühren das Bleisulfat möglichst in Lösung gebracht hat, decantirt man die Flüssigkeit in den Aufschlusskolben zurück und kocht den im Becherglas bleibenden Rückstand mit einigen Cubikcentimetern starker Natronlauge. Diese Lösung neutralisirt man möglichst mit Schwefelsäure, wobei ein Säureüberschuss zu vermeiden ist, und spült alles in den Kolben, in welchem sich bereits die heisse Salmiaklösung befindet. Es schadet nichts, wenn hierbei etwas Bleisulfat ungelöst bleibt.

Man bringt nun in den Kolben 3 Streifen Aluminiumblech von je ungefähr 1,5 *mm* Dicke, 16 *mm* Breite und 19 *mm* Länge und kocht

---

[1]) Diese Voraussetzung deckt sich nicht mit den Angaben, die man in Muspratt-Stohmann's Chemie, 4. Aufl., 4, 2172 findet. L. G.

[2]) Journal of the American chemical Society 15, 548.

[3]) Vergl. R. Fresenius. Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse. 6. Aufl., Bd. 1, S. 319.

5 Minuten lang. Ist die Menge der Lösung nicht zu gross, so wird auf diese Weise alles Blei niedergeschlagen. Man verdünnt dann mit kaltem Wasser, lässt das Blei absitzen, decantirt und wiederholt dieses Decantiren fünf mal, bis alle Chloride ausgewaschen sind. Natürlich hat man Sorge zu tragen, dass kein Blei mit weggeschwemmt wird. Zu dem ausgewaschenen Rückstand bringt man 5 *cc* einer Mischung von 1 Theil concentrirter Salpetersäure und 2 Theilen Wasser und erwärmt gelinde. Die erhaltene Bleilösung trennt man durch Decantiren und Nachwaschen von den Aluminiumstücken, setzt etwas Phenolphtaleïn zu und macht mit Natronlauge eben alkalisch. Dann gibt man 10 *cc* kalt gesättigter Oxalsäurelösung hinzu und lässt die etwa warm gewordene Mischung erkalten, filtrirt dann ab und wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser aus. Dieser Niederschlag wird mit dem Filter in eine erwärmte Mischung von 75 *cc* Wasser und einigen Cubikcentimetern Schwefelsäure gebracht, worauf man die Oxalsäure mit $^1/_{10}$-Normal-Permanganatlösung titrirt. Diejenige Menge Permanganatlösung, welche 1 *g* Eisen äquivalent ist, entspricht 1,888 *g* Blei. Dieser Factor ist empirisch festgestellt und wird am besten von jedem Analytiker neu bestimmt, indem eine Lösung von 0,3 bis 0,4 *g* chemisch reinem Blei (dargestellt aus Bleiacetat) in verdünnter Salpetersäure sämmtlichen beschriebenen Operationen unterworfen wird. Die Methode soll eine Genauigkeit von 0,1 bis 0,2 % zulassen.

Die zweite Methode des Verfassers, die Ferrocyankalium-Methode, stimmt mit dem später veröffentlichten, in dieser Zeitschrift bereits besprochenen Verfahren von A. C. Beebe [1]) fast vollständig überein. Nur schreibt der Verfasser vor, den Bleisulfatniederschlag mit der Ammoncarbonatlösung zu kochen, damit sicher alles etwa mit gefällte Calciumsulfat in Carbonat übergeführt wird. Die Titerflüssigkeit wird auf chemisch reines Blei gestellt.

Bei Gegenwart von Wismuth und Antimon können deren basische Salze stören. Um das zu vermeiden, muss der rohe Sulfatniederschlag vor der Filtration mit einer Mischung von 10 *cc* verdünnter Schwefelsäure (1:10), 2 *g* Seignette-Salz und 40 *cc* Wasser ausgekocht werden. Kalk stört nur, insofern sein Acetat lösend auf das braune Uranferrocyanid einwirkt und dadurch die Endreaction beeinträchtigen kann. Trotzdem soll man selbst bei Gegenwart von 30 % Kalk noch hin-

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **36**, 58 (1897).

reichend genaue Resultate erhalten. Nur ist darauf zu achten, dass alles Calciumsulfat in Carbonat übergeführt wird, weil anderenfalls nach dem Lösen in Essigsäure Blei als Sulfat ausgefällt wird.

4. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

H. Bayerlein.

Zum Nachweis von Kohlenoxydgas im Blut werden nach den Angaben von Landois[1]) 3 *cc* des zu untersuchenden Blutes mit 100 *cc* destillirtem Wasser versetzt und mit einigen Tropfen Kalilauge alkalisch gemacht, hierauf wird etwas einer wässrigen Pyrogallollösung hinzugefügt, einmal umgeschüttelt, das Gefäss völlig gefüllt und unter Luftabschluss stehen gelassen.

Kohlenoxydblut behält bei dieser Behandlung seine lebhaft rothe Färbung, während normales Blut in Folge seines Sauerstoffgehaltes eine braune Farbe annimmt.

Zur Erkennung von Spermaflecken in Criminalfällen dient bis heute allgemein das Auffinden von Spermatozoën. M. T. Lecco[2]) hat gelegentlich einer solchen Untersuchung gefunden, dass die Spermaflüssigkeit mit Jodjodkaliumlösung (1,65 *g* KJ und 2,54 *g* J in 30 *g* Wasser) einen Niederschlag liefert, der aus äusserst charakteristischen, mikroskopischen Krystallen besteht. Dieselben erscheinen als braun gefärbte, rhomboidische, oft durchkreuzte Blättchen und besitzen grosse Aehnlichkeit mit den Teichmann'schen Häminkrystallen.

Um jene Krystalle behufs mikroskopischer Untersuchung herzustellen, bringt man ein kleines Tröpfchen der wässrigen Spermalösung so zwischen Deckglas und Objectträger, dass der Zwischenraum nicht vollständig von der Flüssigkeit ausgefüllt wird und lässt von der Seite das Jodreagens zur Spermalösung treten. An der Stelle, an welcher sich beide Flüssigkeiten mischen, beobachtet man die Ausscheidung der erwähnten Krystalle.

Dieselben sind sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich und äusserst hygroskopisch; sie verschwinden auch in der Flüssigkeit, in welcher sie sich gebildet haben, bald wieder und können, einmal ver-

1) Pharm. Centralhalle **34**, 207 (1893).

2) Wiener klinische Wochenschrift 1897, S. 820; vom Verfasser eingesandt.

schwunden, nicht wieder erhalten werden. Mit concentrirter Schwefelsäure entwickeln sie Salzsäure. Die alkoholische Lösung liefert mit Platinchlorid einen gelben, in Wasser leicht löslichen, krystallinischen Niederschlag, der nach den Untersuchungen von Lecco 32% Platin enthält.

Dieses Verhalten der Spermalösung ist schon vor Lecco von Florence[1]) beschrieben und von M. Richter[2]) einer Nachprüfung unterzogen worden.

Die Versuche des letzteren ergaben, dass die Gegenwart von Cholin oder einem cholinähnlichen Product in dem Sperma die Jodreaction bedingt, und dass der sich ausscheidende Körper aus salzsaurem Cholin besteht, welcher Ansicht sich auch Lecco anschliesst, der von den Arbeiten von Florence und Richter erst nach Beendigung seiner Versuche Kenntniss erhielt. Betreffs der Einzelheiten der Arbeiten dieser Autoren muss ich auf die Originale verweisen.

Da nach den Ergebnissen der von Richter ausgeführten Versuche die Jodreaction nicht an Spermafäden geknüpft ist, sondern auch mit anderen Secreten erhalten wird, so bleibt, wie auch Florence, Richter und Lecco anführen, vorläufig immer noch das Auffinden der Spermatozoën das einzig sichere Erkennungsmittel von Samenflecken in Criminalfällen.

Nach den Erfahrungen von Schumacher-Kopp[3]) ist der Nachweis von Samenflecken auf Holz schwer zu führen. Zur Untersuchung werden die abgekratzten Holzfragmente einige Stunden in schwach ammoniakalisches Wasser gelegt, der Niederschlag wird in einem Spitzglas vorsichtig decantirt, mit etwas Pikrinsäure oder Anilinviolett versetzt, tropfenweise auf Objectgläser gebracht und über Schwefelsäure getrocknet. Nach der Fixation mit Glyceringelatine erfolgt die mikroskopische Durchsuchung der Präparate, bei welcher man weit schwieriger und seltener ganze Spermatozoën findet, als bei der Untersuchung von Samenflecken, welche auf Leinwand eingetrocknet sind.

---

1) „Du Sperme et des Taches en Médecine Légale" Archives d'Anthropologie criminelle 1895, S. 417 und 520; 1896, S. 37, 146 und 249.

2) Wiener klinische Wochenschrift 1897, S. 569. — Denselben Gegenstand behandeln die vor der Publication von Richter erschienenen Arbeiten von W. Jonstone: „On the jodine test for semen", Boston medical and surgical Journal 1897 Nr. 14 und von Whitney: „The identification of Seminal Stains".

3) Apotheker-Zeitung 1895, S. 915; durch Pharm. Centralhalle 37, 255.

Ueber den Nachweis von Vergiftungen durch Belladonna. Paltauf[1]) theilt auf Grund eingehender Beobachtungen mit, dass man bei der Prüfung auf Alkaloide in Vergiftungsfällen die Untersuchungsobjecte, bevor man sie alkalisch macht, in schwach angesäuertem Zustande mit Chloroform ausschütteln soll, weil man dann neben den Alkaloiden aus der alkalischen Ausschüttelung, in der sauren oft Verbindungen findet, welche einen sicheren Schluss auf die Art der Vergiftung zulassen.

Bei der chemischen Untersuchung von Harn und Koth eines Mannes, der unter Symptomen einer schweren Atropinvergiftung in das Spital gebracht wurde, fand Paltauf in der alkalischen Chloroformausschüttelung des Harns kein Atropin, dagegen wurde aus der sauren Chloroformausschüttelung Scopoletin, der Schillerstoff der Tollkirsche, erhalten. Der alkalische Chloroformauszug des Kothes enthielt Atropin, der saure Scopoletin.

Aus dem Vorhandensein des Scopoletins liess sich schliessen, dass keine Atropinvergiftung, sondern eine solche mit Pflanzentheilen der Belladonna vorliege, was auch in der That der Fall war, da der Erkrankte im Walde Brombeeren und Tollkirschen gegessen hatte.

Der Nachweis des Atropins und Scopoletins im Koth gelang noch nach 5 monatlichem Stehen. Aus den gemachten Beobachtungen schliesst Paltauf, dass das Atropin sehr schnell im Körper, aber sehr langsam in faulenden Substanzen (Koth) zersetzt werde.

Zur Bestimmung kleiner Mengen Quecksilber in organischen Substanzen wird nach Schneider das Untersuchungsobject mit chlorsaurem Kali und Salzsäure behandelt und aus der erhaltenen Lösung das Quecksilber elektrolytisch auf einem als Kathode dienenden Goldstift niedergeschlagen.

Beim Zerstören der organischen Substanzen mit obigen Agentien geht aber, wie M. T. Lecco[2]) und später Ludwig[3]) zeigten, das Quecksilber nicht vollkommen in Lösung, ferner wird durch das überschüssige chlorsaure Kali und das bei der Zerstörung gebildete Chlorkalium die Elektrolyse ungünstig beeinflusst.

Ischewski und Radswizki[4]) schlagen deshalb vor, die organische Substanz durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure in einem

[1]) Apotheker-Zeitung 1888, S. 1055; durch Pharm. Zeitschrift für Russland **28**, 73.
[2]) Vergl. diese Zeitschrift **30**, 528 (1891).
[3]) Daselbst **30**, 654 (1891).
[4]) Pharm. Zeitschr. f. Russland **34**, 563.

Kjeldahl-Kolben zu zerstören, zu welchem Ende auf 1 *g* Substanz 10 *cc* Schwefelsäure anzuwenden sind.

Die elektrolytische Abscheidung des Quecksilbers aus der resultirenden farblosen Flüssigkeit ist bei Anwendung von 5 bis 6 hinter einander geschalteten Meidinger-Elementen in einem Tage vollendet.

Zu berücksichtigen bleibt bei dieser Methode, dass nach den Angaben der mir zugänglichen Quelle beim Kochen mit Schwefelsäure etwas Quecksilber verflüchtigt wird, dessen Menge in den untersuchten Fällen zwischen 0,1 — 0,01 *mg* schwankte; trotzdem ist es den Verfassern gelungen noch 0,025 *mg* Quecksilber nachzuweisen.

Toxikologischer Nachweis des Quecksilbercyanids. Die zur Untersuchung vorliegenden Organtheile werden nach den Angaben von Buschi [1]) dreimal mit absolutem Alkohol ausgezogen, die Auszüge werden filtrirt und der Alkohol wird bei niederer Temperatur verdunstet. Die zurückbleibende wässrige Lösung wird wiederum filtrirt, eingeengt und die concentrirte Lösung durch Thierkohle entfärbt. Ein Verlust an Quecksilbercyanid bei letzterer Operation ist nicht zu befürchten. Zu der entfärbten Flüssigkeit setzt man etwas Aluminiumpulver, wodurch unter lebhafter Reaction der Geruch nach Blausäure auftritt, und die Ausscheidung von Quecksilber hervorgerufen wird.

Den Nachweis der Blausäure führte Buschi in der Weise, dass er ein Streifchen Papier, mit schwacher Natronlauge befeuchtet, im oberen Theil des Probirrohrs, in welchem die Prüfung vorgenommen wurde, anbrachte. Wird das Papier nach einiger Zeit mit einer schwachen Eisenoxydullösung und dann mit etwas Salzsäure betupft, so zeigt sich Blaufärbung.

Als charakteristische Reaction für Quecksilbercyanid fand der Verfasser folgendes Verhalten. Erhitzt man etwas einer quecksilbercyanidhaltigen Lösung mit einigen Tropfen einer Lösung von salpetrigsaurem Kali zum Sieden und fügt dann etwas Salzsäure zu, so entsteht eine schön rothe Färbung, welche andere Cyanide nicht liefern.

---

1) Bollet. Chimic. et farmac. 1896, S. 64; durch Pharm. Centralhalle **38**, 135.

Berichtigung.

Im Jahrgang **26** dieser Zeitschrift Seite 733 ist in Folge eines Druckfehlers in der dort citirten Originalabhandlung von Bein auf der letzten Zeile zu setzen: „Fluor = $SiO_2 \times 3,8251$“, statt: „Fluor = $SiO_2 \times 5,494$“; desgleichen ist auf Seite 734 erste Zeile zu setzen: „3,8251“ statt: „5,494“.



Beiträge zur forensischen Chemie.

Von

H. Melzer.

(Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.)

I. Nachweis von Phenol und Bittermandelöl (Benzaldehyd).

Bekanntlich bilden Phenol und Aldehyd bei Gegenwart von Wasser entziehenden Mitteln Dioxytriphenylmethan [1]), steigt dabei die Temperatur oder arbeitet man direct bei höherer Temperatur, so entstehen, zumal bei längerer Einwirkung, harzartige Producte, welche sich mit intensiv violettblauer Farbe in Alkalien lösen.[2])

Versetzt man Bittermandelöl (Benzaldehyd) mit concentrirter Schwefelsäure, so färbt sich dasselbe tief braun. Fügt man alsdann Phenol zu und erhitzt, so geht die Farbe in Roth über und es bilden sich harzartige Massen, welche in Wasser (namentlich säurehaltigem) unlöslich, in Alkalien aber mit prachtvoll violettblauer Farbe löslich sind.

Man kann dieses Verhalten von Benzaldehyd und Phenol ganz gut benutzen, um beide in gerichtlichen Fällen nachzuweisen.[3])

Zur Ausführung der Prüfung auf Phenol oder Benzaldehyd verfährt man am besten folgendermaassen:

Man fügt zu 1 *cc* Phenol haltender, wässriger Flüssigkeit (wozu natürlich das Destillat bei forensischen Untersuchungen auf flüchtige

---

[1]) Russanow, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **22**, 1944 (1889). — Vergleiche O. Fischer, Liebig's Annalen **206**, 153. (1880). — O. Döbner, daselbst **217**, 227, 230 (1882).

[2]) Vergl. A. Baeyer, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **5**, 26 (1872).

[3]) Die Homologen des Phenols geben natürlich ähnliche Farbenreactionen, desgleichen andere Aldehyde.

Gifte dienen kann) 2 *cc* concentrirte Schwefelsäure, sowie ein bis zwei Tropfen Benzaldehyd und kocht einmal auf. Ist auf Benzaldehyd zu prüfen, so gibt man statt dessen einige Tropfen Phenol zu.

Die anfangs gelblich braune Masse wird dunkelroth und es scheiden sich bei nicht allzu verdünnten Lösungen rothe Harzmassen ab. Alsdann lässt man erkalten, fügt 10 *cc* Wasser und so viel 20 procentige Kalilauge hinzu, dass die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagirt.

Bei Anwesenheit von Phenol tritt dann die erwähnte Farbe hervor.

Schüttelt man, nachdem die Lösung angesäuert ist, mit Aether, so nimmt dieser den Farbstoff auf. Nach dem Verdunsten mit Wasser und Alkohol aufgenommen, färbt sich die Lösung auf Zusatz von Alkalien blau; auf Zusatz von Säure aber wird sie wieder entfärbt.

1 *cc* einer 0,05 procentigen Lösung von Phenol und 1 Tropfen Benzaldehyd geben noch sehr deutlich die blaue Farbe, was einer Empfindlichkeitsgrenze von circa 0,0005 *g* Phenol entspricht.

II. Nachweis von Schwefelkohlenstoff.

Die altbekannte Reaction auf Schwefelkohlenstoff mittelst Bildung von xanthogensaurem Kali (und Nachweis desselben mit Kupfersulfat) lässt sich auch weiter benutzen, um das xanthogensaure Kali in Mercaptan, respective in Rhodankalium überzuführen und ersteres an seinem widerlichen Geruche, letzteres durch die bekannte Eisenreaction nachzuweisen und zu erkennen.

Behandelt man xanthogensaures Kali mit Alkyljodiden, so entstehen die Dialkylester der Dithiocarbonsäure, welche mit Ammoniak leicht in Mercaptan und Thiocarbaminsäureester gespalten werden können.[1])

$$CS_2 + C_2H_5OH + KOH = CS\begin{cases} SK \\ OC_2H_5 \end{cases} + H_2O$$

$$CS\begin{cases} SK \\ OC_2H_5 \end{cases} + JC_2H_5 = CS\begin{cases} SC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{cases} + JK$$

$$CS\begin{cases} SC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{cases} + NH_3 = CS\begin{cases} NH_2 \\ OC_2H_5 \end{cases} + C_2H_5SH.$$

Der Mercaptangeruch macht sich noch in ziemlich verdünnten Lösungen von Schwefelkohlenstoff bemerkbar, in denen auf Zusatz von

[1]) Salomon, Journ. f. prakt. Chemie [N. F.] 8, 114 (1874). — Vergl. auch Mylius, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 6, 312 (1873).

alkoholischer Kalilauge und Kupfersulfat keine Abscheidung von Xanthogenat mehr erfolgt.

Die Thiocarbaminsäureäther werden aber auch von alkoholischem Kali in Rhodankalium und Alkohol zerlegt

$$R-OCSNH_2 + KOH = CNSK + H_2O + R(OH).$$

Zur Ausführung der Prüfung auf Schwefelkohlenstoff verfährt man am besten folgendermaassen:

a. Nachweis mittelst Bildung von Mercaptan.

Ein Tropfen Schwefelkohlenstoff wird mit alkoholischer Kalilauge versetzt, wobei nach kurzer Zeit eine Abscheidung von xanthogensaurem Kali erfolgt. Hierzu werden 10 Tropfen Jodäthyl gefügt und kurze Zeit ($^1/_4$—$^1/_2$ Minute) gekocht. Nach dem Erkalten werden circa 2 *cc* wässriges Ammoniak hinzugefügt und wieder gekocht. Lässt man dann erkalten und stumpft eventuell das überschüssige Ammoniak mittelst Salzsäure ab, so macht sich der scheussliche Geruch nach Aethylmercaptan höchst intensiv bemerkbar.

Derselben Operation wurde 1 *cc* einer 1 procentigen alkoholischen Lösung von Schwefelkohlenstoff mit 1 *cc* 20 procentiger alkoholischer Kalilauge und 5 Tropfen Alkyljodid unterworfen, wobei ebenfalls der Mercaptangeruch noch sehr intensiv auftrat.

2 *cc* einer 0,1 procentigen alkoholischen Schwefelkohlenstoff-Lösung liessen — namentlich wenn am Schluss mit Wasser verdünnt wurde — ebenfalls den widerlichen Mercaptangeruch deutlich erkennen, was einer Empfindlichkeit von circa 1—2 *mg* Schwefelkohlenstoff entspricht.

Ueber den Nachweis des Schwefelkohlenstoffes im ätherischen Senföl mittelst Bildung von Mercaptan wird an anderer Stelle berichtet werden.

b. Nachweis mittelst Bildung von Rhodankalium.

Bei der Behandlung von Schwefelkohlenstoff mit alkoholischer Kalilauge und Jodalkyl entstehen, wie oben klar gelegt, ebenfalls durch Zersetzung mit Ammoniak neben Mercaptan die Thiocarbaminsäureester. Dieselben lassen sich leicht durch alkoholische Kalilauge in Rhodankalium und Alkohol zerlegen

$$R-OCSNH_2 + KOH = CNSK + H_2O + R(OH).$$

Fügt man daher zu obigen, Mercaptan und Thiocarbaminsäurester enthaltenden, ammoniakalischen Lösungen noch etwas alkoholische Kalilauge und kocht stark, lässt alsdann erkalten und übersättigt mit Salz-

säure, so entsteht auf Zusatz von Eisenchloridlösung die bekannte Rothfärbung durch Bildung von Rhodaneisen.

In 1 *cc* einer 1 procentigen alkoholischen Schwefelkohlenstofflösung entstand die Reaction noch sehr deutlich.

Beilstein und Geuther[1]) erhielten beim Ueberleiten von Schwefelkohlenstoff über erhitztes Natriumamid Rhodannatrium

$$CS_2 + NaNH_2 = CNSNa + H_2S.$$

Da das Natriumamid aber schwierig zu handhaben ist, versuchte ich durch Ueberleiten von Schwefelkohlenstoff über glühendes geschmolzenes Cyankalium dasselbe in Rhodankalium umzuwandeln. Leitet man Schwefelkohlenstoff durch glühende Röhren, so zerfällt er in seine Bestandtheile und der entstandene Schwefel bildet mit dem Cyankalium in der Glühhitze Rhodankalium

$$S + KCN = KCNS,$$

welches in bekannter Weise in der Schmelze nachzuweisen ist. Zweckmässig ist es dabei, einen Strom eines indifferenten Gases (zum Beispiel Kohlensäure) durch den Apparat streichen zu lassen, um eine Oxydation des Schwefels einerseits und des Cyankaliums andererseits möglichst zu verhüten.

Löst man dann nach dem Erkalten die Schmelze in Wasser, gibt zur Zersetzung des überschüssigen Cyankaliums Salzsäure im Ueberschusse zu (Vorsicht!) und versetzt mit Eisenchlorid, so entsteht bei Anwesenheit von Schwefelkohlenstoff in Folge von gebildetem Rhodankalium die bekannte blutrothe Färbung durch Rhodaneisen.

Auch hierbei arbeitet man zweckmässig mit verdünnten Lösungen.

Zur Ausführung der Prüfung auf Schwefelkohlenstoff mittelst Bildung von Rhodankalium verfährt man am besten folgendermaassen:

Man leitet mit Wasser gewaschene Kohlensäure in ein leeres kleines Gläschen, welches mit einem Korke verschlossen ist, durch welchen zwei rechtwinkelig gebogene Glasröhrchen führen, von denen das eine, bis zum Boden des Gefässes reichend, zum Einleiten, das andere, unter dem Kork mündend, zum Ableiten des Gases dient. In dieses Gläschen kommt später die auf Schwefelkohlenstoff zu untersuchende Flüssigkeit, wozu bei forensischen Untersuchungen das wässrige Destillat dient.

An die kurze Glasröhre schliesst man zweckmässig ein U-förmig gebogenes, mit Bleiessig theilweise gefülltes Röhrchen so an, dass das

---

[1]) Liebig's Annalen **108**, 92 (1858).

Gas dasselbe passiren muss, wobei etwa beigemengtes Schwefelwasserstoffgas [1]) zurückgehalten wird, und leitet schliesslich das Gas durch ein Chlorcalciumröhrchen in eine circa 1 *m* lange und 10 *mm* weite, in einem Verbrennungsofen liegende, schwer schmelzbare Glasröhre.

Diese beschickt man zuvor mit einigen Grammen gepulverten Cyankaliums, welches man in derselben mit Hülfe eines langen Glasstabes passend in dünner Schicht ausbreitet.

Die aus einem Kipp'schen Apparat entwickelte Kohlensäure durchstreicht den ganzen Apparat und verdrängt die darin befindliche Luft, so dass schliesslich nur noch Kohlensäure in demselben enthalten ist.

Alsdann stellt man die Kohlensäurezufuhr ab, zündet die Flamme an und wartet, bis das Cyankalium in der Röhre geschmolzen ist. Ist dieses eingetreten, so giesst man die zu untersuchende Flüssigkeit in das vorher erwähnte leere Gläschen und lässt nun einen mässigen Kohlensäurestrom durch den Apparat streichen. Derselbe durchströmt die Flüssigkeit, nimmt den eventuell darin enthaltenen Schwefelkohlenstoff gesättigt mit, und letzterer verwandelt sich dann mit dem geschmolzenen Cyankalium in Rhodankalium. Schliesslich kann durch leichtes Erwärmen der Flüssigkeit das Uebertreiben des Schwefelkohlenstoffs vervollständigt werden.

Nachdem der Apparat circa $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde im Gange gewesen, was für qualitative Analysen völlig ausreichend ist, lässt man langsam erkalten, stellt die Kohlensäurezuführung ab und löst den Inhalt der Glasröhre in Wasser.

Die Lösung liefert dann, in oben angegebener Weise mit Salzsäure übersättigt, bei Anwesenheit von Schwefelkohlenstoff im Untersuchungsobjecte mit Eisenchlorid blutrothe Färbung.

Bei Anwendung von 5 *cc* einer 0,1 procentigen wässerigen Lösung von Schwefelkohlenstoff trat die Färbung mit Eisenchlorid noch sehr deutlich auf, was einer Empfindlichkeitsgrenze von circa 0,005 *g* Schwefelkohlenstoff entspricht.

Von Wichtigkeit ist, in dem Apparate durch die Kohlensäure möglichst vollständig die Luft zu vertreiben, welche leicht nachtheilig einwirken kann. Desgleichen empfiehlt es sich, verdünnte Lösungen von Schwefelkohlenstoff anzuwenden, weil dann einerseits leichter

[1]) Andere flüchtige Schwefelverbindungen, welche durch Bleiessig nicht zurückgehalten werden, geben natürlich ebenfalls zur Bildung von Rhodankalium Veranlassung, was zu berücksichtigen ist.

Schwefelwasserstoff zurückgehalten werden kann, andererseits die Bildung von Rhodankalium ohne Entzündung des gebildeten Schwefels vor sich geht.

Nachweis von Schwefelkohlenstoff in der Luft mittelst Bildung von Rhodankalium.

Der Nachweis des Schwefelkohlenstoffs mittelst Rhodankaliumbildung lässt sich auch ganz gut zum Nachweise des Schwefelkohlenstoffes in der Luft, da er eingeathmet bekanntlich stark giftig wirkt, benutzen.

In einem Zimmer von circa 50 Cubikmeter Inhalt wurden 50 *g* Schwefelkohlenstoff zerstäubt und schliesslich mittelst eines Gasometers 15 Liter Luft dem Raume entnommen. Dieselben wurden dann mit Kohlensäure stark vermengt und über glühendes Cyankalium in oben erörterter Weise geleitet. Man mengt die Luft zweckmässig mit der Kohlensäure in einem grösseren Glaskolben, in den man in geeigneter Weise beide Gase zusammen eintreten lässt, und welcher an Stelle des erwähnten Gläschens, das zur Aufnahme der Schwefelkohlenstoff haltenden Flüssigkeit dient, in den Apparat eingeschaltet wird.

Nachdem sämmtliche, im Gasometer enthalten gewesene Luft den Apparat passirt hat, lässt man erkalten und prüft den Inhalt der Glasröhre in bekannter Weise auf Rhodankalium.

Die dem Zimmer entnommenen 15 Liter Luft gaben eine ausgezeichnete blutrothe Färbung als die Cyankaliumschmelze in Salzsäure gelöst und mit Eisenchlorid versetzt wurde.

Sind andere flüchtige Schwefelverbindungen in der Luft enthalten, so gilt darüber natürlich dasselbe, was Seite 349, Anmerkung 1 gesagt worden ist. In wie weit diese Methode geeignet ist, quantitative Bestimmungen von Schwefelkohlenstoff in der Luft zu ermöglichen, darüber sind noch Versuche im Gange.

III. Nachweis von Pikrotoxin, Coniin und Nicotin.

Die meisten Reactionen auf Alkaloide beruhen auf Farbenveränderungen, welche sie mit concentrirten Mineralsäuren in den mannigfachsten Combinationen zu geben im Stande sind. Ueber den Chemismus, der sich bei diesen Reactionen abspielt, sind wir mit wenigen Ausnahmen noch völlig im Unklaren. Ja selbst bei Reactionen, welche wie beim Nachweis von Morphin nach Pellagri auf chemisch erkannten Vorgängen beruhen, sind wir auch in Betreff der hierbei entstehenden Farben etc. noch nicht im Stande, diese chemisch zu definiren.

Auch die an dieser Stelle mitgetheilten Farbenreactionen einzelner Alkaloide sind rein empirisch. Trotz aller möglichen Versuche, die Farbstoffe zu isoliren, gelang dies nicht, jedoch werden die Arbeiten nach dieser Richtung hin fortgesetzt werden.

a. Nachweis von Pikrotoxin mittelst Benzaldehyds und concentrirter Schwefelsäure.

Dem Bitterstoffe Pikrotoxin fehlt bisher eine charakteristische Reaction; abgesehen von seiner intensiven Bitterkeit und der allerdings bei reinen Substanzen charakteristisch hervortretenden orangen Färbung beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure, die aber selbst bei geringen Mengen von Verunreinigung auch oft im Stiche lässt, dürfte beim forensisch-chemischen Nachweise von kleinen Mengen Pikrotoxin seine Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser von Wichtigkeit sein, wodurch man es leicht rein aus seinen heiss gesättigten Lösungen in charakteristischen Nadeln erhalten kann.

Eine eigenthümliche, selbst bei kleinen Mengen deutlich hervortretende Reaction liefert Pikrotoxin mit Benzaldehyd und concentrirter Schwefelsäure.

Lässt man auf eine Spur Pikrotoxin 1 bis 2 Tropfen etwa mit gleichen Theilen Alkohol verdünnten Benzaldehyd tropfen und gibt vorsichtig einen Tropfen reiner concentrirter Schwefelsäure zu, so färbt sich das Pikrotoxin deutlich roth. Bewegt man nun das Gläschen hin und her, so ziehen sich von der Stelle, an welcher die Substanz liegt, rothe Streifen durch die Flüssigkeit.

Da Benzaldehyd und concentrirte Schwefelsäure auch schon für sich gelbbraune Färbungen geben, verdünnt man ersteren zweckmässig mit Alkohol, um diese Färbung möglichst aufzuheben. Alsdann erscheint die Flüssigkeit hellgelb gefärbt, in der sich die dunkelrothen Töne des Pikrotoxins wunderschön abheben.

Andere wasserentziehende Substanzen, Zinkchlorid, Phosphoroxychlorid etc. geben unter geeigneten Bedingungen eben solche Farbenreactionen. Benzotrichlorid verhält sich ähnlich wie Benzaldehyd.

Arbeitet man mit grösseren Mengen, so entstehen wundervoll blaurothe Farbentöne, deren Isolirung trotz vieler Versuche leider auch noch nicht gelungen ist, sondern späteren Untersuchungen vorbehalten werden muss.

Nach E. Schmidt[1]) zerfällt das Pikrotoxin beim Kochen mit Chloroform oder Benzol in Pikrotin und Pikrotoxinin. Welchem von beiden

---

[1]) Liebig's Annalen **222**, 340 (1884).

die Eigenschaft zukommt diese Farben beim Zusammenbringen mit Benzaldehyd und Schwefelsäure hervorzurufen, oder ob sie nur das Pikrotoxin erzeugt, wird später mitgetheilt werden.

b. Nachweis von Coniin und Nicotin.

Für die nach dem Stas-Otto'schen Verfahren zur Isolirung der Alkaloide in alkalisch-wässriger Lösung mit Aether ausschüttelbaren flüssigen Basen Coniin und Nicotin besitzen wir, im Gegensatz zu den meisten anderen Alkaloiden, noch sehr wenige charakteristische Reactionen, welche sich noch erheblich schwieriger gestalten, falls die Substanzen nur in geringer Menge vorhanden sind, was meistens für Vergiftungsfälle zutreffen wird.

Die Kenntniss beider Alkaloide datirt schon seit dem Ende der zwanziger Jahre dieses Jahrhunderts, aber obschon der Chemismus derselben klar gelegt, ja sogar das Coniin synthetisch [1]) dargestellt worden ist, sind nach forensisch-chemischer Seite hin bisher wenige Erfolge erzielt worden.

Die seitherigen charakteristischen Unterschiede zwischen beiden Alkaloiden sind:

Coniin:	Nicotin:
1. In Wasser schwer (1 : 100) löslich, und zwar in der Kälte mehr als in der Wärme, weshalb gesättigte Lösungen sich beim Erhitzen trüben.	Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar.
2. Mit Metallsalzen entstehen in Coniinlösungen schwerer Fällungen als in gleichen Nicotinlösungen, das heisst erstere müssen concentrirter sein.	Mit Metallsalzen entstehen schon in verdünnten Lösungen leicht Fällungen.
3. Mit Salzsäure entsteht ein krystallinisches salzsaures Salz.[2])	Mit Salzsäure bildet es ein amorphes salzsaures Salz.[3])
4. Mit Jod entsteht in ätherischer Lösung harzige Abscheidung.	Bildet mit Jod in ätherischer Lösung äusserst charakteristische Krystalle (Roussin'sche Krystalle.)

[1]) Ladenburg, Liebig's Annalen **247**, 80 (1888).

[2]) Barral, Liebig's Annalen **44**, 281 (1842). — Wertheim, Liebig's Annalen **100**, 335 (1856). — Otto, Anleitung zur Ausmittelung der Gifte, 6. Auflage 1884, S. 49. — Zepharowich, Jahresber. über d. Fortschr. der Chemie (Will) 1863, S. 434.

[3]) Otto, Anleitung zur Ausmittelung der Gifte, 6. Auflage 1884, S. 46.

Für die Unterscheidung beider Alkaloide in chemischer Hinsicht kommen eigentlich nur 3 und 4 in Betracht. Leider aber beansprucht die Bildung Roussin'scher Krystalle verhältnissmässig viel Substanz, so dass auch diese charakteristische Reaction beim Vorhandensein geringer Mengen nicht mehr gut anwendbar ist.

Das salzsaure Salz ist für Coniin allerdings recht charakteristisch und wird in allen den Fällen, in welchen es sich wissentlich um Coniin handelt, zur Charakterisirung werthvolle Dienste leisten. In anderen, minder positiven Fällen werden andere beigemengte Basen, welche leicht aus fauligen Kadavern[1]) mit isolirt werden können, natürlich auch mehr oder weniger ähnliche Salze liefern.

Es fehlt demnach an einem specifischen, selbst bei kleinen Mengen noch anwendbaren Erkennungs-, respective Unterscheidungsmittel für Coniin und Nicotin. Die auf diesem Gebiete herrschende Unsicherheit veranlasst mich, einige Reactionen mitzutheilen, die mir beim Arbeiten mit beiden Alkaloiden aufgestossen sind.

1. Nachweis von Coniin mittelst Schwefelkohlenstoffs.

Lässt man Schwefelkohlenstoff auf reines Coniin einwirken, so geschieht dies unter explosionsartiger Heftigkeit, wobei starke Wärmeentwickelung stattfindet. Die Masse wird glasig dickflüssig, wobei sie sich intensiv gelb färbt.

Arbeitet man mit ätherischen Lösungen, so scheidet sich nach dem Verdunsten derselben ein in gelblich-weissen Nadeln krystallisirender Körper aus.[2])

Nicotin zeigt ein solches Verhalten nicht. Die Verbindung von Coniin und Schwefelkohlenstoff wurde nun vermöge ihres eigenthümlichen Verhaltens gegen Kupfersulfatlösung etc. benutzt, dieses Alkaloid von dem ihm ähnlichen Nicotin zu unterscheiden. Zur Ausführung der Prüfung auf Coniin verfährt man zweckmässig folgendermaassen:

---

[1]) Neuere Arbeiten von Kippenberger [diese Zeitschrift **34**, 294 (1895)] scheiden von Anfang an fremde Basen bei forensisch-chemischen Untersuchungen aus.

[2]) Ueber die Einwirkungsproducte von Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff, Chloral, Benzotrichlorid, Carbanil etc. wird an anderer Stelle berichtet werden.

Man versetzt alkoholische Lösungen von Coniin mit einigen Tropfen Schwefelkohlenstoff und lässt einige Minuten stehen. Arbeitet man mit reinen Substanzen, so unterscheidet sich jetzt schon die Coniinlösung von einer gleichen Lösung des Nicotins durch die je nach Concentration mehr oder weniger gelbe Farbe, welche namentlich bei durchfallendem Lichte auf weissem Untergrunde deutlich zu erkennen ist. Dieselbe macht sich bei Coniin schon in ziemlich beträchtlichen Verdünnungen bemerkbar.

Setzt man nun zu diesen Lösungen einige Tropfen einer wässrigen Kupfersulfatlösung (1 : 200), so entsteht, je nach Concentration, ein gelber bis brauner Niederschlag, beziehungsweise eine eben solche Färbung.

Es ist hierbei gleichgiltig, ob man vorher den Schwefelkohlenstoff durch Erhitzen entfernt oder nicht, da reiner Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Lösung mit Kupfersulfat keine Farbenerscheinungen gibt.

Reines Alkaloid verhält sich dagegen ebenfalls anders. Selbst in sehr concentrirten Lösungen erfolgt nur blaugrüne Abscheidung von Kupferhydroxyd.

Am besten eignet sich zu dieser Reaction wohl das Kupfersulfat, was jedoch nicht ausschliesst mit anderen Kupfersalzen oder Metallverbindungen ähnliche Resultate zu erzielen. Eisenchlorid zum Beispiel wirkt ebenfalls charakteristisch ein. Man wendet auch hier am besten stark verdünnte Lösungen an (1 *g* gewöhnlicher Eisenchloridlösung auf 100 *cc* Wasser). Es ruft selbst in Verdünnungen von 1 : 10000 deutliche, bräunliche Färbung hervor. Hierbei wurde 1 *cc* einer alkoholischen Lösung von Coniin mit 3 Tropfen Schwefelkohlenstoff versetzt, einige Minuten stehen gelassen und dann 2 Tropfen Eisenchloridlösung zugegeben. Es empfiehlt sich, nicht mehr Eisenchlorid anzuwenden, da bei einem grösseren Ueberschusse desselben Nicotin leicht gelbliche helle Farbentöne erzeugt, die sich zwar von den deutlich braunen, respective bräunlichen Färbungen des Coniins unterscheiden, aber doch zu Täuschungen Veranlassung geben könnten.

Stärkere Lösungen von Kupfersulfat als 1 : 200 anzuwenden, ist nicht empfehlenswerth; je verdünnter die Lösungen sind, desto charakteristischer tritt der Farbenumschlag auf.

Versuche:

Angewandt	Kupfersulfatlösung 1 : 200		Eisenchloridlösung	
1 Tropfen Alkaloid 2 *cc* Alkohol 5 Tropfen Schwefelkohlenstoff	1 Tropfen	2--3 Tropfen	1 Tropfen	5—10 Tropfen
Coniin	deutlich braun	tief dunkelbraun	hellgelb	dunkelbraun
Nicotin	gelbliche Farbe	—	—	—
2 *cc* einer alkoholischen Lösung 1 : 500 5 Tropfen Schwefelkohlenstoff				
Coniin	deutlich braun	ebenso	—	deutliche Färbung
Nicotin	—	—	—	—
5 Tropfen Schwefelkohlenstoff 2 *cc* einer alkoholischen Lösung 1 : 1000				
Coniin	deutliche Braunfärbung	—	—	deutliche Färbung
Nicotin	—	—	—	—
2 *cc* einer alkoholischen Lösung 1 : 10000 5 Tropfen Schwefelkohlenstoff				
Coniin	deutliche Gelbfärbung	—	—	schwache Gelbfärbung
Nicotin	—	—	—	—

Demnach wären hierdurch noch circa 0,0002—0,0005 *g* Coniin deutlich nachweisbar.

Fügt man den mit Kupfersulfatlösung versetzten, braun gefärbten Coniinlösungen Wasser zu und schüttelt mit Aether aus, so nimmt dieser

die Farbe auf, während das Wasser farblos wird. Selbst in Verdünnungen von 1 : 10000 ist dieses noch möglich.

Am besten wird man zum Nachweis des Coniins wohl so verfahren, dass man das isolirte Alkaloid zum Theil in Alkohol löst und einen Theil davon (circa 2—5 *cc*) mit Schwefelkohlenstoff und einem Tropfen Kupfersulfatlösung versetzt. Mehr als 2—3 Tropfen von letzterem zuzugeben hat keinen Zweck.

Kupfersulfat- oder Eisenchloridlösungen in starkem Ueberschusse können manchmal zu unliebsamen Nebenfärbungen Veranlassung geben.

Reines Coniin (ohne Zusatz von Schwefelkohlenstoff) 1 Tropfen in 2 *cc* Alkohol gelöst gab mit Kupferlösung keine Färbung, im Ueberschusse nur Abscheidung von grünlich blauem Hydroxyd.

Nicotin verhielt sich ebenso gegen Kupferlösung. Eisenchlorid färbt im Ueberschusse Nicotinlösungen gelblich.

Es wurden ferner auf ihr Verhalten gegenüber Schwefelkohlenstoff und Kupfersulfat geprüft:

Sparteïn: 1 Tropfen Sparteïn wurde in 2 *cc* Alkohol gelöst, 5 Tropfen Schwefelkohlenstoff zugegeben und einige Zeit stehen gelassen. Auf Zusatz von Kupfersulfatlösung (1 : 200) erfolgte keine Färbung.

Lobeliin: 1 Tropfen Lobeliin wurde in 2 *cc* Alkohol gelöst, 5 Tropfen Schwefelkohlenstoff zugegeben und einige Zeit stehen gelassen. Lobeliin war schon in alkoholischer Lösung gelbbraun gefärbt und gab daher dem Coniin ähnliche Färbungen.

Anilin: 1 Tropfen Anilin und fünf Tropfen Schwefelkohlenstoff etc. gab ebenfalls gelbe Färbung.

Dimethylamin: Ebenso.

Ammoniak: Keine Färbung.

Je verdünnter die Lösungen sind, desto mehr verschwinden diese Färbungen, so geben 3 *cc* einer alkoholischen Lösung von Anilin (1 : 500) mit Kupfersulfat nicht die Spur von Färbung, wo Coniin noch deutliche Braunfärbung hervorruft. Die Versuche über die Farbengrenze dieser Substanzen mussten einstweilen wegen Materialmangels eingestellt werden. So viel steht jedenfalls fest, dass in Lösungen von 1 : 500 keine dieser Basen eine ähnliche Reaction gibt wie Coniin.

2. Nachweis von Nicotin mittelst Epichlorhydrins.

Mit Epichlorhydrin[1]) verbindet sich das Nicotin bei circa 120 bis 130° unter starker Wärmeentwickelung, die sich in concentrirten Lösungen bis zur explosionsartigen Heftigkeit steigern kann. Es bilden sich dabei stark rothbraun gefärbte Basen, über deren Eigenschaften ebenfalls an anderer Stelle berichtet werden wird. Die Reaction mit Epichlorhydrin tritt selbst in stark verdünnten Lösungen von Nicotin mit grösster Deutlichkeit hervor.

Löst man einen Tropfen Nicotin in 2—3 *cc* Epichlorhydrin und erhitzt einmal bis zum Sieden, so färbt sich die Lösung tief roth. Coniin in gleicher Weise behandelt, zeigt selbst bei längerem Kochen keine Röthung.

In stark verdünnten Lösungen von Nicotin tritt diese Färbung erst nach längerem Kochen ein. Auf Coniin scheint Epichlorhydrin ebenfalls einzuwirken. In angegebenen Verhältnissen aber tritt selbst bei starkem Kochen keine rothe Färbung auf, wodurch sich Coniin also scharf vom Nicotin unterscheidet.

Versuche:

Lösungen von Nicotin und Coniin in Alkohol 1 : 500. In Anwendung wurden hiervon $^1/_2$ *cc*, 1 *cc* und 1—5 Tropfen genommen, ferner je 2 *cc* Epichlorhydrin.

Lösung	je 2 *cc* Epichlorhydrin	
	Nicotin	Coniin
1 *cc*	Beim Kochen deutliche Rothfärbung	Keine (oder höchstens schwach gelbliche) Färbung
0,5 „	Deutliche Rothfärbung beim Kochen.	Keine Färbung
1 Tropfen	Keine Färbung, selbst beim starken Einkochen.	„ „
2 „	Ebenso.	„ „
5 „	Bei längerem Kochen deutliche Reaction.	„ „

[1]) Das hierbei angewandte Epichlorhydrin entstammte der Firma H. Flemming in Kalk bei Cöln und wurde mir in liebenswürdiger Bereitwilligkeit von Herrn Dr. G. Fuchs zur Verfügung gestellt.

Rechnet man 40 Tropfen der angewandten alkoholischen Alkaloidlösung auf 1 *cc*, so entspricht die Reaction mit 5 Tropfen derselben einer Empfindlichkeitsgrenze von circa 0,00025 *g* Nicotin.

Von den dem Nicotin ähnlichen Substanzen, welche bei der gerichtlich-chemischen Analyse nach dem Stas-Otto'schen Verfahren[1]) ebenfalls als flüssige Basen erhalten werden können, wurden Lobeliin, Anilin, Dimethylamin, Cadaverin und Ammoniak auf ihr Verhalten zu Epichlorhydrin geprüft.

a) 3 Tropfen Lobeliin mit 3 *cc* Epichlorhydrin gekocht zeigten ebenfalls Rothfärbung. In verdünnten Lösungen aber bleibt dieselbe aus. So zeigten 2 *cc* einer Lösung von 1 Tropfen Lobeliin auf 10 *cc* Epichlorhydrin selbst nach längerem Kochen höchstens schwach gelbliche Färbung. Mit Lobeliin und Jod in ätherischer Lösung konnten keine den Roussin'schen Krystallen ähnliche Krystalle erhalten werden, es erfolgte nur harzige Abscheidung.

b) Anilin zeigt höchstens schwache Gelbfärbung.

c) Dimethylamin (3 Tropfen) mit 2 *cc* Epichlorhydrin bis fast zur Trockne verkocht, gab keine Färbung.

d) Cadaverin[2]) ebenso.

e) Ammoniak in wässriger, respective alkoholischer Lösung gibt die Reaction ebenfalls nicht. Da Coniin und Nicotin aber sehr leicht ammoniakhaltig sein können[3]), wurden die alkoholischen Lösungen derselben (1 Tropfen auf 10 *cc* Alkohol und hiervon 1 *cc* angewandt) mit einigen Tropfen alkoholischem Ammoniak versetzt und nun auf ihr Verhalten gegen Epichlorhydrin geprüft. Bei Coniin trat selbst bei starkem anhaltendem Kochen keine Reaction auf.

Die vorstehend mitgetheilten Methoden zum Nachweise verschiedener organischer Giftstoffe sind das Ergebniss zahlreicher Versuche. In Bezug auf einzelne Farbenerscheinungen und geeignete Veränderungen in den vorstehend mitgetheilten Methoden wird die Praxis das etwa Fehlende ergänzen müssen.

---

[1]) Siehe Anmerkung 1), S. 353.

[2]) Dasselbe wurde mir in liebenswürdiger Bereitwilligkeit von Herrn Professor E. Beckmann zur Verfügung gestellt, wofür ich ihm an dieser Stelle nochmals meinen besten Dank ausspreche.

[3]) Die Trennung des Coniins oder Nicotins von Ammoniak geschieht nach Hilger durch Oxalsäure.

Ueber die gerichtlich-chemische Ausmittelung der pflanzlichen Gifte.

Von

Dr. phil. et med. **Michael v. Seńkowski.**

(Aus dem Laboratorium für medicinische Chemie der Universität in Wien.)

Die gerichtlich-chemische Ausmittelung der Alkaloide und Glykoside bietet dem Chemiker noch immer grosse Schwierigkeiten; die betreffenden Methoden, obwohl vielfach erprobt, lassen uns doch manchmal im Stiche, sie sind entweder zu wenig empfindlich oder nicht ausreichend, um diese giftigen Stoffe von den in den thierischen Resten sich bildenden Fäulnissproducten zu unterscheiden. Diese Mangelhaftigkeit gab Anlass zum Entstehen einer ganzen Litteratur über die im faulenden Thierkörper sich vorfindenden Ptomatine, die besonders von den französischen und italienischen Forschern mehrmals beschrieben wurden, über welche aber erst die bahnbrechenden Arbeiten Brieger's Licht zu verschaffen vermochten. Die Lehre von den Ptomatinen war von ungeheurem Einflusse auf die moderne Bakteriologie, indem in ihnen hauptsächlich die Stoffumwandlungsproducte der Bakterien erkannt wurden. Ueber die Bedeutung derselben in der gerichtlichen Chemie ist dagegen die Ansicht getheilt. Mehrere hervorragende gerichtliche Chemiker versagen ihnen die wichtige Rolle bei der Ausmittelung der pflanzlichen Gifte, welche ihnen von den ersten Beobachtern zugeschrieben worden ist. Jeder, der sich mit gerichtlicher Chemie, und zwar mit der Ausmittelung der Alkaloide befasst hat, weiss es genau, dass in die Aether —, Chloroform —, besonders aber in die Amylalkohollösung, neben den Alkaloiden auch andere, nicht näher untersuchte Körper gelangen, welche zwar die Reindarstellung und Constatirung eines Alkaloides manchmal in hohem Grade erschweren, aber doch niemals einen erfahrenen Fachmann zum Irrthum führen können. Gewöhnlich sind es amorphe, gelblich gefärbte Rückstände, welche mit verschiedenen sogenannten allgemeinen Alkaloidreagentien Niederschläge oder Farbenreactionen geben, und von einem unvorsichtigen Forscher, der sich begnügt, in Leichentheilen einen Körper von »basischem Charakter« und manchmal sogar toxischen Eigenschaften gefunden zu haben, für Pflanzengifte gehalten werden können. Wer aber diese Abdampfrückstände weiter verarbeitet, um das eventuell vorhandene Gift rein darzustellen und durch mehrere Reactionen zu identificiren, der wird, wenn wirklich Ptomatine vorhanden

sind, dieselben von den Pflanzengiften unterscheiden. Alle genauer bekannten Ptomatine unterscheiden sich bedeutend von den pflanzlichen Alkaloiden, mit Ausnahme vielleicht des einzigen Leichenmuscarins, das mit dem im Fliegenpilze vorhandenen Muscarin identisch zu sein scheint. Andere Angaben erstrecken sich zumeist auf die beschriebenen unreinen Rückstände. Es muss noch hervorgehoben werden, dass diese letzteren nicht alle Reactionen mit den betreffenden Alkaloiden gemeinsam gehabt haben; im Gegentheile, es hat sich nur die eine oder die andere chemische oder physiologische Reaction als gemeinsam gezeigt, wie es z. B. mit Leichenstrychnin oder Leichenatropin der Fall war. In solchen Fällen kann man sich nicht mit einer Reaction begnügen, sondern muss deren möglichst viele, besonders auch physiologische, durchprüfen.

Wenn man nach der überall anerkannten Methode von Stas-Otto arbeitet, bekommt man zu oft solche amorphen Rückstände, die entweder ein Alkaloid vortäuschen können, oder wenn dasselbe wirklich, aber in sehr geringer Quantität, vorhanden ist, es verdecken.

Nach Kippenberger[1]) tragen daran grösstentheils die in faulenden Leichentheilen sich vorfindenden Peptone Schuld; es handelt sich wahrscheinlich nur um das echte Pepton, welches in Alkohol, Amylalkohol und Aether übertritt. Solches Pepton, wenn es verunreinigt ist, kann wirklich in Bezug auf allgemeine Reactionen manche Alkaloide nachahmen, und wenn dessen Menge die des Alkaloides stark überwiegt, die Reinisolirung des letzteren unmöglich machen. Ob es immer und allein Peptone sind, wäre zu bezweifeln; eine Methode allerdings, welche den schädlichen Einfluss der Albumosen und Peptone zu beseitigen vermag, könnte das Ermitteln der Alkaloide erleichtern und angenehmer machen.

Die Methode von Kippenberger hat diesen Zweck im Auge gehabt, sie beruht darauf, dass man das fragliche Corpus delicti reichlich mit einer Lösung von Tannin in Glycerin versetzt, auspresst, filtrirt und die klare Lösung mit Chloroform in verschiedenen Verhältnissen ausschüttelt. Nach Kippenberger sollen die Alkaloidtannate im Glycerin oder glycerinhaltigen Wasser löslich sein, die Proteïnverbindungen der Gerbsäure dagegen unlöslich.

---

[1]) Diese Zeitschrift **34**, 294 (1895).

Ich kann die Angaben Kippenbergers nicht ohne Vorbehalt bestätigen. Wenn man die Lösung eines Pflanzengiftes — ich habe mit Colchicin und Helleboreïn die Probe angestellt — reichlich mit Glycerintannin versetzt, entsteht wirklich kein Niederschlag; derselbe entsteht dagegen, wenn man die Probe mit Wasser bis zu einem gewissen Grade verdünnt.

Mit Proteïnstoffen verhält sich die Sache ähnlich. Eine Lösung von Pepton »Witte« reichlich mit Glyceringerbsäure versetzt, ergab auch keinen Niederschlag, er entsteht erst nach Verdünnung mit Wasser. Statt Glycerin kann man auch andere Körper, zum Beispiel concentrirte Zuckerlösung, anwenden, die sich dem Glycerin ähnlich verhält. Es ist somit kein wesentlicher Unterschied im Verhalten der Alkaloide und Proteïnstoffe gegenüber der Glyceringerbsäure zu finden, höchstens ein quantitativer. Die Alkaloide scheinen grössere Verdünnung des Glycerins mit Wasser zu erfordern, um ausgefällt zu werden.

Ungeachtet der unrichtigen Annahme in Hinsicht auf die Wirkung der Glyceringerbsäure erhielt Kippenberger doch sehr gute Resultate als er seine Methode in den mit Alkaloiden versetzten Leichentheilen probirte. Die Ursache scheint mir wo anders zu liegen. Die Verbindungen der Alkaloide mit Gerbsäure sind in Wasser nicht absolut unlöslich. Wenn man eine stark verdünnte Lösung eines Alkaloides mit wässeriger Gerbsäure versetzt, entsteht kein Niederschlag, allerdings hängt die Verdünnung von der Natur des Alkaloides ab.

Bei den Versuchen Kippenberger's war dies wahrscheinlich der Grund, warum es ihm gelang, die Alkaloide fast quantitativ wiederzugewinnen. Der Zusatz von Glycerin ist nutzlos und könnte sogar schädlich einwirken, wenn das Glycerin nicht durch Wasser des Untersuchungsobjectes verdünnt wäre, da concentrirte Gerbsäureglycerinlösung auch Eiweisstoffe löst.

Es kann auch der Fall eintreten, dass das Untersuchungsobject so viel eines Alkoloides enthält, dass ein Theil desselben mit den Proteïnkörpern zusammen gefällt wird. Der Niederschlag der Alkaloide unterscheidet sich doch von dem der Proteïnkörper, er ist in Wasser etwas löslich und man dürfte vermuthen, dass sich derselbe, mit irgend einem Proteïnstoffe zusammengebracht, unter Ausscheidung des freien Alkaloids zersetze. Der Versuch bestätigte diese Annahme. Er wurde mit solchen Alkaloiden und Glykosiden angestellt, welche die schwerlöslichsten Tanninverbindungen bilden, namentlich mit Colchicin, Strychnin, Morphin,

Helleboreïn und mit dem officinellen Chinintannat. Strophantin, welches ich von Merck bezog, gab, im Widerspruche mit Kippenberger, mit Tannin keine Fällung[1]). Die wässerige Lösung der Alkaloide, eventuell von Salzen derselben, wurde mit der wässerigen Tanninlösung im Ueberschusse versetzt, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, in schwach angesäuertem Wasser vertheilt und mit genügender Menge des im Handel vorkommenden Hautpulvers versetzt. Schon nach einigen Minuten ging das entsprechende Alkaloid in die wässerige Lösung und konnte aus derselben durch Ausschütteln mit Aether oder Chloroform leicht im reinen Zustande wieder erhalten werden. Auch andere Gerbsäure anziehende Mittel, wie aufgequollene Gelatine, Blutfibrin oder geronnenes Eiweiss, können angewendet werden. Sie haben aber keinen Vortheil vor dem Hautpulver, das fein pulverisirt ist und somit der Einwirkung der Gerbsäure eine sehr grosse Oberfläche darbietet. Der Versuch mit einer Mischung von Colchicin und Pepton »Witte« ergab, dass durch die Einwirkung des Tannins und die nachträgliche des Hautpulvers das Alkaloid in die Lösung übergeht, alle Proteïnstoffe dagegen sich im Niederschlage finden, wenigstens bis auf kaum bemerkbare Spuren eines löslichen, vom Ueberschuss des Hautpulvers herrührenden Eiweisskörpers.

Auf Grund dieser Versuche konnte ich eine Methode ausarbeiten, aus den faulenden Leichentheilen eine Lösung zu bereiten, welche die ganze Menge des eventuell vorhandenen Alkaloides enthält und möglichst frei von fremden Beimischungen, besonders von Proteïnstoffen, ist.

100 *g* Leichentheile, bestehend aus Gedärmen und Leber, werden fein zerschnitten, mit circa 100 *cc* Wasser übergossen, mit Weinsäure deutlich angesäuert und einen Tag unter öfterem Schütteln stehen gelassen. Nach einem Tage wird die wässerige Lösung von den festen Theilen abgepresst, filtrirt und das gewöhnlich etwas trübe Filtrat mit genügender Menge einer frisch bereiteten 10 procentigen wässerigen Tanninlösung, welche möglichst frei von Gallussäure sein soll, versetzt. Zu grosser Ueberschuss an Tannin ist zu vermeiden, da man später zu viel des Hautpulvers zusetzen muss, um den Ueberschuss zu binden; deshalb ist es vortheilhaft, die Tanninlösung aus einer Bürette, einen Cubikcentimeter nach dem anderen, zufliessen zu lassen, so lange, bis

---

[1]) Kippenberger, Grundlagen für den Nachweis von Giftstoffen. Berlin 1897, S. 84.

eine abfiltrirte Probe mit Tannin keine Trübung ergibt. Auf 100*g* Leichentheile werden gewöhnlich 10—15*cc* einer 10procentigen Tanninlösung verbraucht. Unmittelbar nach dem Tanninzusatze gibt man eine genügende Menge des Hautpulvers zu. Jedenfalls braucht die Menge des zugesetzten Hautpulvers nicht sehr gross zu sein, da es sich um die Absorption von höchstens 0,1*g* Tannin handelt. Die Grenze wird erkannt, indem man in einer abfiltrirten Probe mit Eiweisslösung auf Abwesenheit des Tannins prüft. Die mit Hautpulver versetzte Flüssigkeit wird unter Umrühren einige Stunden stehen gelassen, um das eventuell vorhandene Alkaloidtannat sicher zu zerlegen, und dann filtrirt. Der Eiweisstanninniederschlag reisst auch Farbstoffe und andere Verunreinigungen mit, deshalb erscheint das Filtrat klar und beinahe farblos und kann jetzt unmittelbar ausgeschüttelt werden. Während des ganzen bisherigen Processes muss man darauf achten, dass die Flüssigkeit immer sauer bleibe; besonders in den ersten Phasen kann die Reaction aus Anlass der Fäulniss leicht alkalisch werden, was durch Hinzufügen kleiner Mengen Säure corrigirt werden kann. Wäre die Flüssigkeit alkalisch, so könnte wenigstens der grössere Theil eines Alkaloids auf dem Filter bleiben und somit verloren gehen.

Das Ausschütteln kann mit allen gebrauchten Ausschüttelungsflüssigkeiten geschehen. Es ist mehr Geschmackssache des Analytikers. Gleich Kippenberger ziehe ich die Anwendung des Chloroforms der des Aethers vor. Unangenehm ist nur die starke Emulsionsbildung bei Anwendung von Chloroform, welche sich bei der Methode von Kippenberger, der mit Glycerinlösung arbeitet, wirklich nicht in so hohem Grade fühlbar macht. Der Emulsionsbildung kann vorgebeugt werden, wenn man bis 20% Alkohol zu der zu untersuchenden Flüssigkeit gibt. Der Alkoholzusatz beeinflusst die Reinheit des Chloroformextractes nicht, hebt dagegen die Emulsionsbildung völlig auf.

Die Methode wurde zwar nur mit einigen Alkaloiden und Glykosiden, nämlich mit Colchicin, Pikrotoxin, Strychnin, Atropin, Morphin, Helleboreïn und Strophantin erprobt; es ist aber keine Ursache, zu zweifeln, dass sie auch auf andere erstreckt werden kann, da nämlich die wichtigste Abänderung, das ist die Behandlung mit Gerbsäure und Hautpulver, an solchen Alkaloiden erprobt worden ist, welche die ungünstigsten Verhältnisse hinsichtlich der Löslichkeit ihrer Tannate zeigen. Was die Reaction anbelangt, in welcher die entsprechenden Alkaloide in die Aether-, respective Chloroformlösung übergehen, so sind dieselben Ver-

hältnisse geblieben, welche auch bei anderen Methoden gelten, nur der Alkoholzusatz macht es, dass Gifte, welche in reinem Chloroform unlöslich oder schwer löslich sind, jetzt leicht in dasselbe übertreten. Das betrifft das Helleboreïn, welches aus saurer Lösung, und das Morphin, welches aus ammoniakalischer Lösung bei Anwesenheit von Alkohol leicht vom Chloroform aufgenommen wird. Das Strophantin geht aus einer mit 20 % Alkohol versetzten und mit Kochsalz gesättigten Lösung auch in Chloroform über. Wenn die Menge des Strophantins keine zu geringe ist, kann es auch durch Aussalzen mit Kochsalz, aber ohne Alkoholzusatz, als ein weisser, flockiger Niederschlag erhalten werden. Eine Strophantinlösung (1:1000) gibt noch eine deutliche Trübung. Die vom Hautpulver abfiltrirte Lösung ist gewöhnlich farblos oder schwach gelblich, nach Zusatz von Alkali färbt sie sich gelb bis braun, besonders von der Oberfläche aus. Die Färbung hängt von der Verunreinigung des Tannins mit Gallussäure ab, welche, wenn auch in geringer Menge, doch in den besten Sorten des Tannins vorkommt. Die Anwesenheit der Gallussäure ist aber nicht schädlich, da diese weder aus sauren, noch aus alkalischen, noch aus mit Alkohol versetzten Lösungen in Chloroform übertritt. Die Chloroformlösungen ergaben nach dem Abdampfen und Lösen des Rückstandes in Wasser mit Eisenchlorid keine blaue Färbung.

Um sich ein Bild zu machen, in wie fern die beschriebene Methode im Stande sei, die Alkaloide von den fremden Substanzen zu isoliren, wurde ein blinder Versuch mit Leichentheilen ohne Zusatz von Alkaloiden gemacht. 100 *g* der Leichentheile wurden mit Wasser versetzt, 5 Tage bei Zimmertemperatur faulen gelassen, dann angesäuert und auf die beschriebene Weise verarbeitet. Der saure Chloroformauszug wog nach dem dreimaligen Ausschütteln 0,0047 *g*; in demselben befand sich eine beträchtliche Menge Fett, welches sich trotz des zweimaligen Filtrirens doch in Spuren in dem wässerigen Extracte befand. Es ist deshalb rathsam, nach Kippenberger die saure Flüssigkeit zuerst mit Petroleumäther auszuschütteln. Aus der alkalisch gemachten Lösung gingen in das Chloroform auch nach dreimaliger Ausschüttelung kaum wägbare Spuren über, die nur einen schwachen Hauch in der Abdampfschale bildeten. Die wieder angesäuerte Flüssigkeit wurde mit Baryumcarbonat versetzt, abgedampft und mit absolutem Alkohol extrahirt. Der Alkoholrückstand wog 0,1317 *g*, er war zum Theil amorph, zum Theil krystallinisch, wurde aber weiter nicht untersucht. Statt die wässrige Flüssig-

keit direct mit Chloroform auszuschütteln, kann man aus derselben zuerst einen Alkoholauszug bereiten und diesen weiter wie üblich verarbeiten. Dieses Verfahren bietet aber in gewöhnlichen Fällen keinen Vortheil.

Die beschriebene Methode scheint mir in vielen Fällen gute Dienste leisten zu können. Als besonderer Vortheil kann hervorgehoben werden, dass dieselbe das Erhitzen oder Abdampfen der wässerigen, oft sauren oder alkalischen Lösung vermeidet, was besonders in Fällen, wo wir mit leicht zersetzbaren Giften, wie Atropin oder Aconitin, zu thun haben, Beachtung verdient.

Das Hautpulver hann auch bei der Darstellung der Alkaloide aus Drogen, wo man oft zuerst einen Niederschlag mit Tannin darstellen und ihn dann zersetzen muss, Anwendung finden. Gegenüber der Zersetzung des Alkaloidtannats mit Bleihydroxyd bietet das Hautpulver, als ein harmloses Agens, das in wässeriger Suspension wirkt, ohne dass man den Niederschlag zu trocknen braucht, einen wesentlichen Vortheil. Andererseits muss die Einwirkung der Eiweissstoffe auf Alkaloidtannate auch in der Toxikologie beachtet werden, da sie die Anwendung des Tannins als Antidot gegen Alkaloidvergiftungen in Frage stellt.

Chemische und pharmakognostische Untersuchung einiger billigen Sorten des schwarzen chinesischen Thees.[1]

Von

J. Zolcinski.

(Magister der Pharmacie, Assistent am agriculturchemischen Laboratorium der K. Universität Moskau.)

Der Thee besteht aus den, nach einer gewissen Art und Weise zubereiteten Blättern des Theestrauches (Thea chinensis Sims.), einer zu den Camellien gehörenden Pflanze aus der Familie Ternströmiaceae. Der Theestrauch wurde im Jahre 1834 durch Grant wild in Ober-Assam im nordöstlichen Bengalen aufgefunden; wie weit sich sein ursprünglicher Verbreitungsbezirk nach Osten erstreckte, ist ungewiss, und es

[1]) Mitgetheilt in der Sitzung der Russischen pharmaceutischen Gesellschaft in der Section IV. c für Pharmacie und Pharmakognosie des XII. internationalen Congresses in Moskau.

bleibt fraglich, ob die Theepflanze nicht in früherer Zeit nach China eingewandert ist. Die wild wachsende Pflanze erreicht mitunter eine Höhe von gegen 10 *m*, die cultivirten Sträucher dagegen haben eine viel geringere Höhe von nur 1 *m* bis 2,5 *m*. Der cultivirte Theestrauch hat immergrüne Blätter und treibt im Jahre 3—4 mal neue Blätter, welche zu verschiedenen Zeiten eingesammelt werden. Die Kenner und Theehändler halten die im März gepflückten Blätter für die beste Sorte des schwarzen Thees.

Erst im dritten Jahre können die Blätter geerntet werden. Nach 7 Jahren lässt der Ertrag des Strauches nach, er wird dann durch neue Pflanzen, die meistens aus Samen gezogen werden, ersetzt. Der Theestrauch liebt gegen Mittag gelegenen Boden, starke Düngung mit Oelkuchen, Fischguano und fleissige Bewässerung.

Im Jahre 1638 brachte die russische Gesandtschaft aus China den Thee zum ersten Mal nach Russland. Etwas später, im Jahre 1664, gelangte der erste Thee nach West-Europa als ein höchst werthvolles Geschenk an die Königin von England. Jetzt findet man den Thee bei uns in jedem Bauernhause; wie gross die Verbreitung des Thees bei uns ist, zeigt das Quantum des Verkaufes. Jährlich verkauft Moskau allein 13—14 Millionen Kilo. Das russische Wort »Чай« (Tschai) stammt aus der wegen des Thees berühmten Provinz Fokien (Fukian), wo es Tscha oder Tschai lautet.

Ohne mich mit der Beschreibung der Theeblätter in morphologischer und histologischer Hinsicht und der Behandlung der Blätter für den Verkauf aufzuhalten, gehe ich zur Mittheilung der von mir ausgeführten Untersuchungen über. Ich halte es für meine Pflicht hinzuzufügen, dass ein Theil der Untersuchungsarbeiten zusammen mit dem Assistenten der Moskauer Universität, Herrn Smirnow ausgeführt wurde, für welche Hülfe ich hiermit meinen Dank abstatte.

1. Morphologische Untersuchung.

Die morphologischen Untersuchungen wurden auf folgende Weise ausgeführt: Eine jede Probe des Thees wurde auf einem Bogen Papier sorgfältig durchgemischt, dann ein kleines Pröbchen genommen

und in einer Abdampfschale in siedendem Wasser aufgeweicht. Die ganzen Blätter, wie auch ihre Theile, wurden mit der unteren Seite nach oben vorsichtig auf ein grosses Uhrglas gebracht und vermittelst einer starken Lupe durchgesehen. Auf diese Weise wurden aus jeder Probe 30—40 Blätter untersucht.

Die Untersuchung gab folgende Resultate: Alle Blätter ohne Ausnahme waren lanzettförmig, nach der Spitze und nach dem Stiel zu verschmälert, in welchen der Blattgrund allmälich übergeht; nach der Unterseite hin waren die Blätter etwas umgebogen; der Rand hatte eine gesägte, beziehungsweise gezähnte Form, die Nerven auf der unteren Seite des Blattes waren relief ausgeprägt, die vom Hauptnerv abzweigenden Secundärnerven schlingen sich in der Nähe des Randes zu einem Bogen. Die Länge der Blätter überstieg nicht 25—40 *mm* bei 12—15 *mm* im Durchmesser; da die Länge des ausgewachsenen Blattes 60—100 *mm* bei 30—50 *mm* Breite beträgt[1]), so kann man mit Gewissheit behaupten, dass die untersuchten Proben ausschliesslich aus jungen Blättern bestehen, welche Thatsache im gegebenen Falle mit der Ansicht von J. König[2]) übereinstimmt, welcher sagt, dass der Handelsthee, (den Ziegelthee ausschliessend), meist aus jungen Blättern besteht.

Die zweifellose Echtheit der untersuchten Proben bestätigt auch der histologische Bau der Blätter. Einige Stücke der geweichten Blätter wurden längere Zeit in einer concentrirten Lösung von Chloralhydrat (3:1) macerirt und hierauf unter dem Mikroskop untersucht. Eine Menge am Grunde umgebogener, dickwandiger, 1 zelliger Haare, von etwa 1 *mm* Länge und die Gegenwart sehr grosser, unregelmässig sternartiger Sklerenchymzellen ergaben deutlich die Echtheit des geprüften Thees.

2. Chemische Untersuchung.

Die Bestimmung des Wassers. 2—3 *g* des Thees wurden im Trockenschranke bei 103—105° C. bis zum constanten Gewichte

---

1) W. A. Tichomiroff, Lehrbuch der Pharmakognosie Bd II, S. 405. Moskau 1886.

2) J. König. Die menschlichen Nahrungs- und Genussmittel Bd. II, S. 1089, Berlin 1893.

getrocknet, da der Thee durchschnittlich (aus 50 Analysen) etwa 0,6 % ätherisches Oel enthält, so wird in Folge dessen der Gehalt des Wassers in Wirklichkeit niedriger sein, als er in den angegeben Tabellen verzeichnet ist.

Der Gesammt-Stickstoff und die stickstoffhaltigen Substanzen wurden nach der Methode von Kjeldahl und zwar nach der Abänderung Wilfarth bestimmt unter Verwendung von metallischem Quecksilber. Das bei der Destillation entwickelte Ammoniak wurde in Normalschwefelsäure aufgefangen; zum Zurücktitriren wurde Barytwasser verwandt, wobei als Indicator Rosolsäure in alkoholischer Lösung diente.

Der Stickstoff der Eiweiss- und Amidoverbindungen wurde aus der Differenz zwischen Gesammt-Stickstoff und Stickstoff des Theïns ermittelt, welch' letzterer aus der Formel $C_{10}H_{18}N_4O_2 + H_2O$ berechnet wurde.

Die Gesammt-Menge der stickstoffhaltigen Substanzen (hauptsächlich der eiweissartigen Verbindungen) wurde durch Multiplication des Eiweiss-Stickstoffes mit 6,25 bestimmt.

Bestimmung des Theïns. Theïn bestimmte man nach Weyrich[1]), welche Methode nach Vielen, die darnach arbeiteten, wie Bell, Dietsch und Andere, gute Resultate liefert, besonders wenn man den Aether durch Chloroform ersetzt, in welchem sich Theïn leichter löst. Die Methode Weyrich, welche sich dem Dragendorff'schen Verfahren anschliesst, ist folgende: 20—25 *g* Thee werden mit heissem Wasser vollständig ausgezogen, was man nach 3maligem Uebergiessen erreicht; die gewonnenen wässerigen Auszüge werden bis zur Syrupconsistenz eingedampft, der Rückstand wird bis zur deutlich alkalischen Reaction mit gebrannter Magnesia (für das oben genannte Quantum reichen circa 2,5 *g* MgO aus) und mit irgend einem indifferenten Pulver, wie fein gemahlenes Glas oder Sand, vermischt. Die ganze Mischung wird zur Trockne verdampft, der Rückstand in einen Extractions-Apparat gebracht und 1—2 Tage

1) Vergl. diese Zeitschrift 12, 104 (1873).

mit Aether extrahirt, von welchem man bis 200 cc verbraucht. Die Aetherauszüge werden eingedampft und das auskrystallisirte Theïn gewogen. Bei der Anwendung des Weyrich'schen Verfahrens haben wir Aether durch Chloroform ersetzt und zum Extrahiren des trockenen Rückstandes einen recht geeigneten Apparat von Emmerling und Loges angewandt, welcher es ermöglichte, 8 Proben auf einmal zu extrahiren.

Bestimmung der in Wasser löslichen Stoffe. Zu deren Bestimmung wurden die vorher zur Bestimmung des Wassergehalts gebrauchten, eingewogenen Proben genommen, das heisst absolut trockene, wodurch man an Zeit spart. Dieselben wurden 4—5 mal mit 100 *cc* heissem Wasser ausgezogen, auf ein Filter gebracht und so lange mit heissem Wasser ausgewaschen, bis das abfliessende Wasser ganz farblos erschien. Nach dem Auswaschen wurde der Rückstand auf dem Filter getrocknet, sorgfältig in ein gewogenes Wägegläschen gebracht und das Trocknen bis zum constanten Gewichte fortgesetzt. Auf diese Weise wurde eine genaue Bestimmung der in Wasser löslichen Stoffe erreicht, deren Menge sich aus der Differenz zwischen dem Gewichte des absolut trockenen Thees vor und nach dem Auszuge mit Wasser ergab.

Bestimmung der Gesammt-Asche. 2—3 *g* Thee wurden in einem bedeckten Platintiegel bei kleiner Flamme des Bunsen-schen Brenners verkohlt, sobald die Gasentwickelung aufhörte wurde der Tiegel zum vollständigen Veraschen der Substanz in einen Muffelofen gebracht.

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes der Aufgüsse wurde nach Bell's Verfahren ausgeführt. 1 Gewichtstheil des Thees wurde in einem Kolben mit 10 Theilen Wasser übergossen, das Gemisch bis zum Sieden erwärmt und sogleich durch Flanell filtrirt. Das specifische Gewicht eines solchen Aufgusses wurde bei 15° C. mit dem Pyknometer bestimmt.

Für den Vergleich sind Seite 372 eine Reihe Durchschnittswerthe von mehreren Analysen angeführt, hauptsächlich über die Zusammensetzung des schwarzen Thees.

Zusammensetzung der

Handels-Marke	Handels-Nr.	In der luftrockenen					
		Wasser %	Gesammt-stickstoff %	Stickstoff in Form von Eiweiss- und Amido-verbindungen %	Stickstoff × 6,25 %	Theïn %	Asche %
$B\overset{P}{_6}B$	5	9,98	3,88	3,49	21,81	1,48	6,53
	19	10,09	4,02	3,71	23,19	1,19	6.69
	27	10,48	3,86	3,56	22.25	1,14	5,86
	34	10,37	3.80	3,41	21,31	1,46	5,81
	41	10,29	3,87	3,51	21,94	1,35	5,79
	74	10,63	3,76	3,39	21,29	1,39	5,63
	86	10,55	4,04	3,61	22,56	1,64	5,71
	114	10,35	3,88	3,38	21,13	1,88	5,74
	115	10,12	4,04	3,50	21,88	2,03	5,89
	120	9,96	4,08	3,54	22,13	2,06	5,70
	122	11,09	3,94	3,51	21,94	1,63	5,47
	125	11,05	3,83	3,37	21,06	1,75	6,49
	154	10,87	3,95	3,60	22,51	1,32	5,77
	171	10,07	3,95	3,48	21,75	1,78	5,88
	221	10,95	3,98	3,55	22,19	1,63	5,45
	247	11,48	4,12	3,78	23,83	1,30	6,78
	248	11,57	3,84	3,43	21,44	1,56	4,79
	259	10,62	3,98	3,58	22,38	1,50	6,39
	295	10,89	3,92	3,54	22,13	1,42	6,23
	307	10,20	3,84	3,42	21,38	1,58	6,21
Maximum:		11,57	4,12	3,78	23,83	2,06	6,78
Minimum:		9,96	3,76	3,37	21,06	1,14	4,79
Mittel:		10,58	3,93	3,52	22,01	1,55	5,94

untersuchten Theesorten.

Substanz			In der Trockensubstanz					
						Stickstoff		
In Wasser lösliche Stoffe %	In Wasser unlösliche Stoffe %	Specifisches Gewicht der Aufgüsse bei 15° C.	Stickstoff × 6,25 %	Theïn %	Asche %	Gesammt- %	der Eiweiss- u. Amido-verbindungen %	des Theïns %
29,71	60,31	—	24,25	1,64	7,25	4,31	3,88	0,43
29,50	60,41	—	25,81	1,32	7,44	4,47	4,13	0,34
29,04	60,48	—	24,81	1,27	6,55	4,31	3,97	0,34
29,36	60,27	—	23,75	1,63	6,48	4,24	3,80	0,44
28,66	61,05	—	24,44	1,50	6,45	4,31	3,91	0,40
29,10	60,26	—	23,75	1,55	6,30	4,21	3,80	0,41
29,05	60,40	—	25,25	1,83	6,38	4,52	4,08	0,48
30,03	59,62	—	23,56	2,10	6,40	4,33	3,77	0,56
30,63	59,25	—	24,38	2,26	6,55	4,50	3,90	0,60
30,63	59,41	—	24,56	2,29	6,33	4,53	3,93	0,60
31,17	57,74	1,0085	24,69	1,83	6,15	4,43	3,95	0,48
30,64	58,31	1,0092	23,69	1,97	7,30	4,31	3,79	0,52
30,00	59,13	1,0093	25,25	1,48	6,47	4,43	4,04	0,39
29,36	59,57	1,0083	24,19	1,98	6,54	4,39	3,87	0,52
29,98	59,07	1,0094	24,98	1,83	6,12	4,47	3,99	0,48
30,11	58,41	1,0100	26.63	1,47	7,66	4,65	4,26	0,39
28,40	60,03	1,0096	24,25	1,76	5.42	4,34	3,88	0,46
30,24	59,14	1,0095	25,00	1,68	7,15	4,45	4,00	0,45
28,13	60,98	1,0065	24,81	1,59	7,00	4,40	3,97	0,43
29,63	60,17	1.0080	23,81	1,76	6,92	4,28	3,81	0,47
31,17	61,05	1,0100	26,63	2,29	7,66	4,65	4,26	0,60
28,13	57,74	1,0065	23,56	1,27	5,42	4,21	3,77	0.34
29,67	59,75	1,0088	24,59	1,74	6,64	4,39	3,93	0,46

Die Angaben nach J. König.

Die Durchschnittszahlen von 16 Analysen.

Wasser	11,49 %
Stickstoff (Eiweiss u. Amid)	3,40 «
Stickstoffhaltige Substanz	21,22 «
Theïn	1,35 «
Asche	5,11 «

Die Durchschnittszahlen von 70 Analysen aller Sorten des Thees.

Wasser	9,51 %
Stickstoff (Eiweiss u. Amid)	3,93 «
Stickstoffhaltige Substanz	24,50 «
Theïn	3,58 «
Asche	5,65 «

Die grössten Schwankungen zwischen den einzelnen Analysen (70), die zum Aufstellen der Mittelwerthe der zweiten Spalte gedient haben, sind sehr bedeutend, zum Beispiel für Stickstoff — Maximum 6,0 %, Minimum 2,5 %; Theïn — Maximum 4,7 %, Minimum 1,0 %. Die Grösse der Schwankungen scheint davon abzuhängen, dass die Analysen von verschiedenen Sorten des schwarzen, grünen und gelben Thees zusammengestellt sind.

Die Angaben nach Weyrich.

Die Durchschnittszahlen aus 11 Analysen des schwarzen Thees, der in St. Petersburg und Moskau zum Verkauf gelangte.

Wasser	9,94 %
Theïn	1,76 «
In Wasser lösliche Stoffe	34,0 «
« « unlösliche «	56,10 «
Asche	5,94 «

Die Angaben nach J. Geissler.

Im Mittel von 11 Analysen des schwarzen Thees (Congo).

Wasser	8,37 %
Theïn	2,37 «
In Wasser lösliche Stoffe	34,33 «
« « unlösliche «	57,20 «
Asche	5,71 «

Weyrich's Analyse

des schwarzen Thees im Verkaufspreise zu 1 Rbl. 40 Kop. pr. Pfd.

Wasser	10,23 %
Theïn	1,79 «
In Wasser lösliche Stoffe	32,40 «
« « unlösliche «	57,40 «
Asche	6,51 «

Unsere Analyse No. 125.

Wasser	11,05 %
Theïn	1,75 «
In Wasser lösliche Stoffe	30,64 «
« « unlösliche «	58,31 «
Asche	6,49 «

Die Angaben von J. Bell.

Maxima, Minima und Durchschnittszahlen aus 32 Analysen.

Das specifische Gewicht der Aufgüsse des ungebrauchten Thees.		Das specifische Gewicht der Aufgüsse des gebrauchten Thees.	
Maximum	1,01457	Maximum	1,00572
Minimum	1,00988	Minimum	1,00230
Im Mittel	1,01246	Im Mittel	1,00359

Vergleicht man den Gehalt an Wasser in unseren Theeproben mit dem von obengenannten Analytikern gefundenen, so ersieht man, dass sich unsere Zahlen denen von König und Weyrich nähern oder ihnen sogar gleichkommen, sich aber bedeutend unterscheiden von den Angaben Geissler's.

Wenn wir eine Parallele ziehen zwischen unseren Angaben für Stickstoff und Asche mit denen von König, so finden wir, dass dieselben im Vergleiche zu einander recht nahe stehen. Zu einem analogen Schlusse kommt man bei der Vergleichung der Zahlen für Theïn. Unsere Durchschnittszahlen nähern sich sehr denen von J. König (aus 16 Analysen) und von Weyrich, sind aber bedeutend abweichend von denen, die Geissler und König (aus 70 Analysen) angegeben haben.

Die Verschiedenheit im letzteren Falle erklärt sich auf folgende Weise: Die Durchschnittszahlen von J. König (aus 70 Analysen) beziehen sich auf Analysen, deren Schwankungen, wie schon hervorgehoben, sehr bedeutend sind und besonders auffallend bei dem Theïn (1,0—4,7 %); die Durchschnittszahlen von Geissler sind wenig zum Vergleiche geeignet, da sie sich auf eine besondere Theesorte, Congo, beziehen, welche bei uns im Handel selten vorkommt.

Vergleicht man die Zahlen der in Wasser löslichen Theile, so muss man zugeben, dass unsere Zahlen etwas niedriger sind als die von Weyrich und Geissler; zu derselben Schlussfolgerung gelangt man beim Vergleiche unserer Angaben für das specifische Gewicht der Aufgüsse mit denen von J. Bell. Von dem Princip ausgehend, dass die Menge der Stoffe, welche aus dem Thee in das Wasser übergeht, ein grösseres oder kleineres specifisches Gewicht bedingt, hat J. Bell vorgeschlagen, mit heissem Wasser zu extrahiren (das Nähere ist oben angegeben) und das specifische Gewicht der Aufgüsse zu bestimmen. Bell hat 32 Sorten des billigen und theuren schwarzen und grünen

Thees untersucht und gefunden, dass das specifische Gewicht der Aufgüsse aus denselben in ziemlich nahen Grenzen schwankt; bei der Untersuchung des gebrauchten Thees auf gleiche Weise bemerkte er einen grossen Unterschied. Das specifische Gewicht der Aufgüsse eines solchen Thees war sehr abweichend von dem des ungebrauchten. (Der Unterschied belief sich: Maximum 1,0057, Minimum 1,0023 und im Mittel 1,0035).

Sowohl die chemische, als auch die pharmakognostische Untersuchung der geprüften Proben führte uns zu der Folgerung, dass die untersuchten Proben, ungeachtet ihres verhältnissmässig billigen Verkaufspreises, von guter Qualität sind und sich für den Genuss brauchbar erweisen.

Ein Apparat zur Extraction grösserer Flüssigkeitsmengen mit Aether.

Von

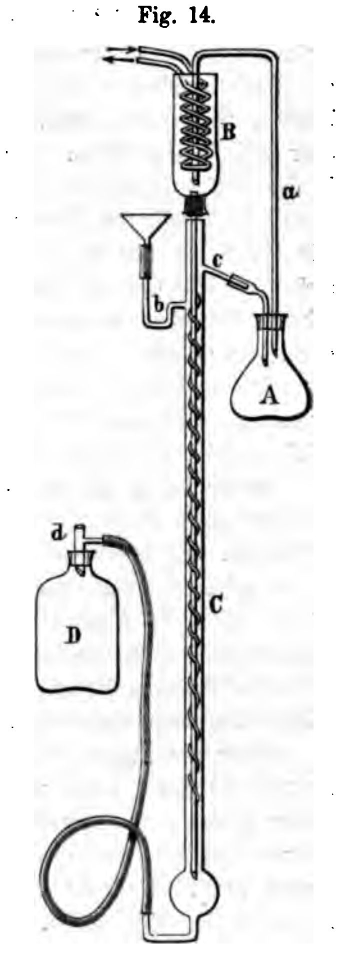
Dr. Hans Malfatti in Innsbruck.

Der Umstand, dass in verhältnissmässig kurzen Zwischenräumen immer wieder neue Formen von Extractionsapparaten beschrieben werden, zeigt, dass die bisher bekannten nicht der ganzen Summe der in den einzelnen Fällen an sie gestellten Forderungen gerecht werden. Es scheint mir in Rücksicht darauf nicht unberechtigt, einen derartigen Apparat hier kurz zu beschreiben, den ich schon vor Jahren im hiesigen Laboratorium für medicinische Chemie des Herrn Professors Dr. W. Loebisch aufgestellt habe, und der mir schon viele gute Dienste geleistet hat. Die Einrichtung kann aus Figur 14 ersehen werden.

Im Kolben A befindet sich das siedende Extractionsmittel, zum Beispiel Aether; die Dämpfe gelangen durch das etwas weite und zweckmässig durch einen übergeschobenen Gummischlauch vor Wärmeabgabe geschützte Rohr a in das Kühlgefäss B, in welchem sie durch eine doppelte Schlange aus Zinn- oder Bleirohr (Leiter'sches Kühlrohr), welches mit der Wasserleitung in Verbindung steht, condensirt werden; natürlich kann dazu unter von selbst sich ergebenden Constructionsänderungen auch jeder beliebige andere Kühler benutzt werden. Der verflüssigte Aether wird durch ein an B angeschmolzenes, oder einfacher mit Hülfe eines guten (rothen) Kautschukstopfens angefügtes dünnes Glasrohr bis

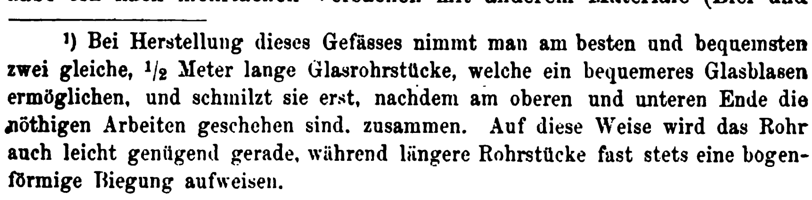
nahe an das untere Ende des Extractionsgefässes C geführt, durch welch' letzteres aufsteigend er durch das Röhrchen c wieder nach A gelangt. Das Gefäss C besteht aus einer etwa einen Meter langen, geraden Glasröhre von wenig mehr als 1 *cm* lichter Weite; am untern Ende ist dasselbe zu einer kleinen Kugel aufgeblasen und zu einem passenden Ansatzstück für einen Gummischlauch ausgezogen. Gegen das obere Ende hin sind in circa 5 bis 6 *cm* Entfernung von einander zwei Glasröhrchen b und c angeschmolzen[1]), von denen b einen kleinen Trichter trägt, c die Verbindung mit A vermittelt.

Fig. 14.



Während der Aether in C aufsteigt, tropft die zu extrahirende Flüssigkeit, am besten aus einer Mariotte'schen Flasche, langsam und gleichmässig in den Trichter, welchen das Röhrchen b trägt, dann fliesst sie dem Aetherstrom entgegen auf den Grund von C, füllt den hier angesetzten Gummischlauch und tropft sobald ihr hydrostatischer Druck dem in C herrschenden gleich ist, durch ein passend geformtes (am besten T-förmiges) Ansatzröhrchen d in das Sammelgefäss D.

Um die Berührung zwischen Extractionsgut und -Mittel recht innig und lang dauernd zu machen, sollen die beiden Flüssigkeiten gezwungen werden in Spiralströmen gegen einander zu fliessen. Zu diesem Zwecke habe ich nach mehrfachen Versuchen mit anderem Materiale (Blei und



[1]) Bei Herstellung dieses Gefässes nimmt man am besten und bequemsten zwei gleiche, $^1/_2$ Meter lange Glasrohrstücke, welche ein bequemeres Glasblasen ermöglichen, und schmilzt sie erst, nachdem am oberen und unteren Ende die nöthigen Arbeiten geschehen sind, zusammen. Auf diese Weise wird das Rohr auch leicht genügend gerade, während längere Rohrstücke fast stets eine bogenförmige Biegung aufweisen.

Glas) einfach um das innere Glasrohr eine ziemlich weite Spirale von mehreren locker zusammengedrehten, entfetteten Wollfäden gelegt und dieselbe an mehreren Stellen, besonders aber oben und unten, fest gebunden, und zwar ebenfalls mit dünnen Fäden von gleichem Material, oder mit Platindrähten. Das Einführen dieser so bewickelten Rohre in das Gefäss C erfordert allerdings oftmals einige Geduld, denn die einzelnen Windungen dürfen nicht gegen einander verschoben werden. Die Wolle hat den Vortheil, dass swischen ihren sparrig aus einander stehenden Härchen die zu extrahirende wässerige Flüssigkeit sich in feinsten Häutchen ausspannt und so dem Aether die grösste Oberfläche darbietet; allerdings muss die Wolle vor ihrer ersten Verwendung mit dem betreffenden Extractionsmittel augezogen werden, was ganz leicht im Apparate selbst geschehen kann. Nach längerem Gebrauche soll die Wolle wieder ausgewechselt werden, weil dann ihre Härchen anfangen sich aneinander zu kleben — zu verfilzen. Schwierigkeiten dürften sich wohl nur dann ergeben, wenn die zu extrahirenden Substanzen, wie etwa Farbstoffe, eine besondere Einwirkung auf die Wolle zeigen; dann wird es gut sein, die Wolle durch jene feinen Glasfäden zu ersetzen, welche häufig auch, zu kleinen Gespinnsten verarbeitet, bei Händlern mit Schmuckwaaren aus Glas zu erhalten sind; auch kann man direct Glaswolle zu längeren Fäden zusammendrehen, doch sind beide Aushülfsmittel nicht empfehlenswerth.

Bevor der Apparat in Gang gesetzt wird, ist es nöthig, durch das Ausflussröhrchen d etwas von der zu extrahirenden Substanz, oder einfacher Wasser, als Sperrflüssigkeit einzufüllen und gleichzeitig dieses Röhrchen so hoch zu heben, dass keinesfalls Aether durch dasselbe ausfliessen kann. Während der Extraction selbst muss von Zeit zu Zeit Aether nachgefüllt werden, weil ein Theil desselben in dem Extractionsgut gelöst verloren geht. Häufig kommt es, besonders bei starkem Sieden des Extractionsmittels, vor, dass die Dämpfe nicht nur durch das Rohr a, sondern auch durch das zweite, in den Stopfen von A eingefügte Röhrchen entweichen; um das zu verhindern, habe ich dieses letztere ziemlich enge gewählt und es überdies durch ein Flöckchen Watte, welches mit Hülfe eines darum gerollten Platindrahtes leicht befestigt werden kann, lose verstopft. Weitere Störungen kommen nicht leicht vor, und wenn der Apparat einmal im Gang ist, besonders wenn der Zufluss der zu extrahirenden Flüssigkeit gleichmässig geworden ist, kann er ziemlich ohne Beaufsichtigung belassen werden.

Die Wirksamkeit des Apparates ist eine sehr bedeutende. Nach Einnahme von 5 *mg* Strychnin konnte ich aus der 24 stündigen Harnmenge durch einmalige Aether-Extraction ohne weitere Vorbereitung, als Versetzen des Harns mit Kalilauge, eine bedeutende Menge, nach der Schätzung mindestens die Hälfte, dieses in Aether ja verhältnissmässig schwer löslichen Alkaloids in Krystallen wieder gewinnen. (Eine genaue Wägung war nicht auszuführen, da die erhaltenen Krystalle von einer öligen Flüssigkeit, welche noch viel Strychnin gelöst enthielt, nicht zu trennen waren.) Für die Extraction von Harn wurde der Apparat auch in erster Linie construirt; diese Flüssigkeit ist nämlich für die übrigen mir bekannten Extractoren nicht geeignet, da sie mit Aether allzu leicht Emulsionen bildet, was bei dem beschriebenen Apparate nur dann vorkommen kann, wenn die Flüssigkeit zu reichlich einströmt. Ich habe des Oefteren bis zu 20 *l* Harn verarbeitet und während dieser, mehrere Tage in Anspruch nehmenden Arbeit (ich liess den Apparat auch oft über Nacht im Gang) nie eine Störung beobachtet, die bei Emulsionsbildung ganz sicher eingetreten wäre.

Als ein Nachtheil ist die unhandliche Form des Apparates zu bezeichnen. Wenn die Aufstellung jedoch so erfolgt, dass der lange Theil C neben dem Tischrand herab gegen den Boden frei hängt, während A im Wasserbad auf dem Tische steht, so sind alle Theile ganz leicht zu beobachten und bequem zugänglich.

Untersuchung zweier Filtrirpapiermarken.

Von

A. Gawalowski.

Diese Untersuchung erstreckte sich auf die Constatirung der Filtrationsleistung bei quantitativ-chemischen Operationen, insbesondere der Filtration von Uranphosphat, Baryumsulfat, Calciumoxalat und der quantitativen Abscheidung pflanzlicher Sedimente aus schleimigen Pflanzenextractlösungen, ferner auf die Filtrationsgeschwindigkeit und endlich auf die quantitative Aschenermittelung.

Tabellarische Zusammenstellung

No. der Versuchsreihe; Mittel von je 4, von mir ausgeführten Controlversuchen, vorgenommen mit der betreffenden Papiergattung.	Fabrikant: Wasserzeichen (Marke): / No. der Sorte: / Diameter: / Besondere Bezeichnung: / Milligramme { Aschengehalt / nach Analytiker } von der Firma angegeben:
1	100 *cc* kaltes destillirtes Wasser benöthigen zum Durchlaufen, Minuten . . . .
2 a	50 *cc* einer 0,3 procentigen Uranacetatlösung und 50 *cc* einer 1 procentigen, mit Essigsäure angesäuerten Natriumphosphatlösung gemischt und kalt filtrirt; Filtrat lief durch ein Filter . . Waschwasser lief . . . . Gesammte Filtrationsdauer . . . .
3 b	ditto Filtrat lief durch Doppelfilter . . . . Waschwasser lief . . . . Gesammte Filtrationsdauer . . . .
4 c	50 *cc* einer 1 procentigen Chlorbaryumlösung mit 50 *cc* einer 1 procentigen, mit Salzsäure angesäuerten Natriumsulfatlösung gemischt, aufgekocht, nach dem Erkalten filtrirt; Filtrat lief durch ein Filter . . . . Waschwasser lief . . . . Gesammte Filtrationsdauer . . . .
5 d	50 *cc* einer 1 procentigen ammoniakalischen Ammoniumoxalatlösung mit 50 *cc* einer 1 procentigen Chlorcalciumlösung gemischt, nach dem Absitzen wieder aufgerührt; Filtrat lief durch ein Filter . . . . Ammoniakalisches Waschwasser lief . . . . Gesammte Filtrationsdauer . . . .
6 e	10 *g* frisch gefälltes Uranphosphat, vorher auf Leinwand abgesaugt, dann in 100 *cc* Wasser suspendirt; Filtrat lief durch ein Filter . . . . Waschwasser lief . . . . Gesammte Fitrationsdauer . . . .

der Untersuchungsergebnisse.

C. Schleicher & Schüll, Düren C. S. & S.		Max Dreverhoff, Dresden M. D. D.	
589	590	400	402
9 *cm*	15 *cm*	9 *cm*	9 *cm*
No. 2; rund geschnitten, mit HCl u. HFl behandelt	rund geschnitten, mit HCl u. HFl behandelt	Barytfilterpapier, mit HCl u. HFl behandelt	zur genauesten quantit. Analyse; mit HCl u. HFl behandelt
0,110	0,231	0,080	0,080
Fresenius und Caspary		Fernandec-Krug und Hampe	
2	$1^1/_2$	$2^1/_2$	1
Anfangs trüb, dann klar gleich klar 1800 Minuten	sofort klar bleibend trüb —	sofort klar do. 420 Minuten	Anfangs trüb, dann klar bleibend trüb —
— — —	sofort klar Anfangs trüb, dann klar 900 Minuten	— — —	— — —
sofort klar do. 36 Minuten	sofort klar do. 66 Minuten	sofort klar do. 55 Minuten	Anfangs trüb, dann klar sofort klar 30 Minuten
sofort klar do. 20 Minuten	sofort klar do. 40 Minuten	sofort klar do. 25 Minuten	sofort klar Anfangs trüb, dann klar 18 Minuten
Anfangs trüb, dann klar sofort klar 840 Minuten	Anfangs trüb, dann klar sofort klar 150 Minuten	sofort klar do. 900 Minuten	Anfangs trüb, dann klar bleibend schleierig —

No. der Versuchsreihe; Mittel von je 4, von mir ausgeführten Controlversuchen, vorgenommen mit der betreffenden Papiergattung.	Fabrikant: Wasserzeichen (Marke): No. der Sorte: Diameter: Besondere Bezeichnung: Milligramme { Aschengehalt / nach Analytiker } von der Firma angegeben:
7 f	10 *g* frisch gefälltes Uranphosphat, vorher auf Leinwand abgesaugt, dann in 100 *cc* Wasser suspendirt; Filtrat lief durch Doppelfilter . . . . Waschwasser lief . . . . Gesammte Filtrationsdauer . . . .
8 g	1 *g* frisch gefälltes Baryumsulfat in 100 *cc* Wasser suspendirt; Filtrat lief durch ein Filter . . . . Waschwasser lief . . . . Gesammte Filtrationsdauer . . . .
9 h	1 *g* frisch gefälltes Calciumoxalat in 100 *cc* schwach ammoniakalischem Wasser suspendirt; Filtrat lief durch ein Filter . . . . Waschwasser lief . . . . Gesammte Filtrationsdauer . . . .
10 i	1 *g* Succus liquiritiae in 100 *cc* kaltem Wasser gelöst; Filtrat lief durch ein Filter . . . . Waschwasser lief . . . . Gesammte Filtrationsdauer . . . .
11 k	ditto unter Anwendung eines Platinconus (vide diese Zeitschrift: Schlitzconus nach Gawalowski **23**, 372 [1884]) und Saugpumpe; Filtrat lief durch ein Filter . . . . Waschwasser lief . . . . Gesammte Filtrationsdauer . . . .

C. Schleicher & Schüll, Düren C. S. & S.		Max Dreverhoff, Dresden M. D. D.	
589	590	400	402
9 *cm*	15 *cm*	9 *cm*	9 *cm*
No. 2; rund geschnitten, mit HCl u. HFl behandelt	rund geschnitten, mit HCl u. HFl behandelt	Barytfilterpapier, mit HCl u. HFl behandelt	zur genauesten quantit. Analyse; mit HCl u. HFl behandelt
0,110	0,231	0,080	0,080
Fresenius und Caspary		Fernandec-Krug und Hampe	
— — —	Anfangs trüb, dann klar ? 225 Minuten	sofort klar do. 330 Minuten	Anfangs trüb, dann klar allmählich klar 270 Minuten
sofort klar do. 38 Minuten	sofort klar do. 30 Minuten	sofort klar do. 30 Minuten	Anfangs schleierig, dann klar bald klar 36 Minuten
sofort klar do. 38 Minuten	sofort klar do. 40 Minuten	sofort klar do. 35 Minuten	sofort klar do. 32 Minuten
Anfangs trüb, dann klar sofort klar 300 Minuten	— — —	sofort klar do. 480 Minuten	Anfangs trüblich, dann klar bald klar 270 Minuten
Anfangs trüb, dann klar sofort klar 54 Minuten	— — —	sofort klar do. 90 Minuten	bleibend schleierig — —

Den Aschengehalt fand ich im Mittel von 25 Filteraschen der betreffenden Gattung, und zwar

bei Filter:	C. S. & S.	No. 589 .	9 *cm*	Diameter	mit	0,109 *mg*
« «	«	« 590 .	15 «	«	«	0,236 «
« «	M. D. D.	« 400 .	9 «	«	«	0,108 «
« «	«	« 402 .	9 «	«	«	0,099 «

Die Asche bestand bei allen Gattungen aus Kieselsäure, Kalk, Kali, Natron und Eisen, letzteres mittelst Rhodankaliumreaction derart gering, dass es nicht mit absoluter Bestimmtheit als der Asche, respective dem Papier zugehörig, angesprochen werden kann.

Demnach ist die Marke $\frac{\text{M. D. D.}}{400}$ für alle aufgezählten quantitativen analytischen Filtrationen,

ebenso ist die Marke $\frac{\text{C. S. \& S.}}{590}$ mit bedingter Einschränkung der Uranfiltration,

ferner ist die Marke $\frac{\text{C. S. \& S.}}{589}$ ausser für Uranfiltrationen sonst für alle obigen tauglich,

dagegen ist die Marke $\frac{\text{M. D. D.}}{402}$ nur für Calcium-Oxalatfiltration bedingungslos, für Baryumsulfatfiltrationen nur bedingungsweise und für Uranphosphatbestimmungen und Filtration von Sedimenten in schleimigen Pflanzenextractlösungen nicht verwendbar.

In Hinsicht der Durchlaufgeschwindigkeit steht in puncto Leistung allerdings die Marke M. D. D. 402 oben an, dann folgt C. S. & S. 590.

Summa summarum sind demnach die Marken M. D. D. 400 und C. S. & S. 590 als ebenbürtige, gleich willkommene Behelfe der exacten analytischen Praxis und als sehr gute inländische Fabrikate zu bezeichnen.

Zur Analyse weinsäurehaltiger Rohmaterialien.

Von

der **chemischen Fabrik**, vormals **Goldenberg, Geromont & Co.**, in Winkel a. Rh.

In dem Heft 5 dieser Zeitschrift, S. 312, haben wir zur Anbahnung gleichmässigen Arbeitens die Einzelheiten der Salzsäuremethode zur Bestimmung der Gesammt-Weinsäure genauer festgelegt. In Folge von an uns ergangenen Anregungen haben wir einzelne Operationen

hinsichtlich der Ausführung noch genauer präcisirt, beziehungsweise einige Abänderungen vorgenommen.

Wir lassen deshalb die Arbeitsvorschrift für Weinhefen nochmals in gedrängter Darstellung folgen.

6 *g* fein gemahlene und gepulverte Hefe werden mit 9 *cc* verdünnter Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,1 bei Zimmertemperatur gleichmässig angerührt und eine Stunde unter öfterem Umrühren stehen gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit verdünnt man mit dem gleichen Volumen Wasser und lässt wiederum unter zeitweiligem Umrühren eine weitere Stunde stehen. Die Masse wird dann mit destillirtem Wasser in ein 100 *cc* fassendes Messkölbchen gespült. Nach dem Auffüllen auf 100 *cc* und tüchtigem Umschütteln filtrirt man durch ein trockenes Faltenfilter in ein trockenes Gefäss und misst sofort von dem Filtrate 50 *cc* in ein Becherglas ab.

Die abgemessenen 50 *cc* werden, wie früher angegeben, mit 18 *cc* Pottaschelösung (10 *cc* = 2 *g* K_2CO_3) gekocht und nach 10 Minuten langem Sieden filtrirt. Nach vollständigem Auswaschen des Niederschlages wird die alkalische Flüssigkeit in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade bis auf etwa 15 *cc* eingedampft und heiss mit 3 *cc* Eisessig versetzt. Nach 5 Minuten langem Rühren kann man die Analyse entweder sogleich fortsetzen, oder auch einige Zeit, eventuell bis zum nächsten Tage, stehen lassen. Diese letztere Maassregel, das Stehenlassen, dürfte jedoch dann zu vermeiden sein, wenn besonders unreine Weinhefen zur Untersuchung vorliegen und sich hierbei schleimige Ausscheidungen bilden, welche auch nach längerem Auswaschen leicht Essigsäure zurückhalten [1]).

Man gibt alsdann 100 *cc* Alkohol von 94—96 % zu und rührt wiederum 5 Minuten lang, bis der Weinsteinniederschlag feinkörnig krystallinisch abgeschieden ist. Derselbe wird, wie früher angegeben, filtrirt und ausgewaschen. Letzteres wird so lange fortgesetzt, bis etwa 30 *cc* des alkoholischen Filtrates, mit Phenolphtaleïn versetzt, mit 2 bis 3 Tropfen $^1/_5$ Normalkalilauge eine alkalische Reaction liefern; der Verbrauch an $^1/_5$ Normalkalilauge darf nur der geringen Acidität des verwendeten Alkohols entsprechen. Die Titration des abgeschiedenen

---

[1]) Sollte eine Unterbrechung der Analyse an einer anderen Stelle nothwendig werden, so würde dies am besten nach dem Abmessen der 50 *cc* der salzsauren Lösung geschehen.

Weinsteins führt man in einer Flüssigkeitsmenge von 100—120 *cc* aus; es kann hierbei Normalkalilauge benutzt werden, wenn man Büretten anwendet, welche bei einem Gesammtinhalt von 10 *cc* in $^1/_{50}$ *cc* getheilt sind, sodass man $^1/_{100}$ *cc* genau ablesen kann.

Zur Feststellung des Endpunktes benutzt man empfindliches Lackmuspapier mit rothem bis rothviolettem Farbenton; selbstverständlich ist die Stellung der Lauge auf chemisch reinen Weinstein und die Titration unter Benutzung desselben Lackmuspapiers vorzunehmen.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Schranz.

Ueber Verbesserungen an analytisch-titrimetrischen Fällungsmethoden macht P. N. Raikow [1]) eine vorläufige Mittheilung. Der Verfasser hat die Beobachtung gemacht, dass gewisse Niederschläge durch Zusatz mancher Flüssigkeiten, besonders Schwefelkohlenstoff und Chloroform, schnell und sicher abgeschieden werden und man eine überstehende klare Lösung erhält, wodurch man dann in der Lage ist, bei erneutem Zusatz der Titrirflüssigkeit zu sehen, ob die Titration beendet ist.

Raikow glaubt auf diesem Wege die Fällungsmethoden, die sonst immer einen Ueberschuss der Titrirflüssigkeit erfordern, welcher dann zurücktitrirt werden muss, ausserordentlich zu vereinfachen. Es hat sich gezeigt, dass man Silber und Quecksilber (letzteres als Mercuroverbindung) mit Kaliumbenzoat bestimmen kann, Quecksilber lässt sich auch mit Phtalsäure bestimmen.

Anstatt des Schwefelkohlenstoffs und des Chloroforms lassen sich auch gemischte Flüssigkeiten verwenden. Zusätze wie Aethylenchlorid und Nitrobenzol erhöhen die Klärfähigkeit des Schwefelkohlenstoffs manchen Niederschlägen gegenüber bedeutend.

---

1) Chemiker-Zeitung **18**, 484.

Die Titerstellung der Normalschwefelsäure durch Eindampfen mit Ammoniak und Wägen des Rückstandes nach dem Trocknen, wie es Weinig[1]) empfohlen hat, ist von F. S. Shiver[2]) einer Prüfung unterworfen worden. Es zeigte sich hierbei, dass nach einmaligem Eindampfen mit Ammoniak kein vollkommen neutrales, sondern ein schwach saures Salz erhalten wird. Durch wiederholtes Eindampfen gelang es dem Verfasser ein ganz neutrales Salz zu erhalten und vollkommene Uebereinstimmung mit der Barytfällung zu erzielen.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes von Cement, sowie pulvrigen oder körnigen Körpern überhaupt, bringen L. Erdmenger und Mann[3]) eine abgewogene Menge der betreffenden Substanz in ein Kölbchen mit engem Hals und Marke und lassen aus einer Bürette eine Flüssigkeit zufliessen, welche das betreffende Material nicht verändert.

Bei Cement benutzt man Terpentinöl. Da dessen Ausdehnung durch die Wärme eine sehr beträchtliche ist, haben die Verfasser die ganze Bürette in einen Glasmantel eingesetzt, welcher mit Wasser von 15⁰ C. gefüllt wird.

Eine Modification des Kipp'schen Apparates nach Finkenerschem Princip schlägt H. Wolf[4]) vor. Der Verfasser benutzt als Entwickelungsgefäss die obere Kugel, welche im Innern mit einer durchlochten Gummischeibe versehen ist. Der Stiel der Kugel ist ungefähr 2—3 Finger breit über der Einschnürung zwischen unterer und mittlerer Kugel abgeschnitten. Die Säure wird durch den Tubulus der mittleren Kugel eingegossen und soll etwa 5 *cm* über dem Ende des abgeschnittenen Stieles stehen. Der oberste Tubulus des Apparates trägt ein Gasentbindungsrohr mit Hahn, der mittlere einen doppelt durchbohrten Stopfen mit Hahnrohr und Druckmanometer. Durch Einblasen in das Hahnrohr steigt die Säure in das obere Gefäss, die Hähne werden dann geschlossen und die Säure wird durch den Druck des entwickelten Gases zurückgedrängt. Beim Oeffnen des oberen Hahnes steigt in Folge des Druckes der abgeschlossenen Luft im mittleren Gefäss die Säure in die oberste Kugel und die Gasentwicklung beginnt von Neuem.

---

1) Diese Zeitschrift **32**, 450 (1893).
2) The Journ. of the Americ. chem. Soc. **17**, 351.
3) Chemiker-Zeitung **17**, 289.
4) Chemiker-Zeitung **18**, 486.

Die Erhaltung constanten Flüssigkeitsstandes in einem Destillationskolben bewirkt J. C. Chorley[1]) durch einen Schwimmer. Letzterer besteht aus einer Glaskugel mit langem verticalem Stiel, welcher etwas oben verdickt ist und dort eine conische Schliffläche besitzt.

Der Destillationskolben mit seitlich in den Hals eingesetztem Dampfableitungsrohr ist oben mit einem Kork verschlossen, durch dessen Bohrung das Rohr eines Kugeltrichters geht. In diesem Rohre steckt von unten her der Stiel des Schwimmers, dessen Schliffläche, wenn der Schwimmer gehoben wird, an eine Schliffläche in einer verengten Stelle des Trichterrohres sich anlegt, so dass keine Flüssigkeit nach unten fliessen kann, während, wenn durch die Destillation der Flüssigkeitsstand im Kolben und somit der Schwimmer sinkt, die Zuflussöffnung frei wird.

F. C. Robinson[2]) hat zum Erhalten constanten Niveaus bei Wasserbädern folgende Vorrichtung angegeben.

Ein horizontales Glasrohr ist am Ende rechtwinklig nach unten umgebogen und endigt in eine kleine, nach dem Rohr zu abgeschlossene Kugel, die als Schwimmer dient. Kurz vor dem nach unten umgebogenen Theil ist an das Rohr ein ebenfalls nach unten gerichtetes Ablaufröhrchen angesetzt.

Das horizontale Rohr ist mit seinem anderen Ende mittelst eines Gummischlauchstückes an das Ablaufrohr eines kleinen Behälters angefügt, in welchen dauernd Wasser zufliesst, und welcher noch ein zweites etwas höher liegendes Ablaufröhrchen hat. Steigt der Wasserstand des Wasserbades, so hebt sich mit der Schwimmerkugel das Ausflussende des das Wasserbad speisenden Rohres. Es fliesst dann alles Wasser aus dem kleinen Behälter durch den zweiten Ansatz ab.

Genau nach dem gleichen Princip kann man auch in einem Abdampfgefäss gleich bleibendes Niveau erhalten, wenn man das horizontale Rohr an den seitlichen Stutzen einer Mariotte'schen Flasche anschliesst, in der sich die einzudampfende Flüssigkeit befindet und deren Mariotte'sche Röhre so tief herabgeht, dass beim Heben des Schwimmers das Auslaufröhrchen höher steht als das untere Ende des Mariotteschen Rohres.

---

1) The Analyst **20**, 16.
2) The Journal of the Americ. chemical Society **16**, 405.

Ein Universalquetschhahn, den J. Bassfreund[1]) construirt hat, ist in Fig. 15 abgebildet. Durch die breite Druckfläche wird die

Fig. 15.



Elasticität des Gummis möglichst geschont. Die Vorrichtung gestattet ferner ein augenblickliches Ein- und Ausspannen des Schlauches, ohne denselben durch eine Oeffnung ziehen zu müssen.

C. Leiss[2]) beschreibt einen Feder-Quetschhahn (von der gewöhnlichen Mohr'schen Form) mit einschnappbarem Offenhalter. Dieser Offenhalter besteht aus einem mit der einen Druckplatte verlötheten Draht mit Haken. Beim Zusammendrücken des Quetschhahnes kommt die zweite Druckplatte unter den Haken und wird von diesem festgehalten.

Fig. 16.



Einen Apparat zur Gehaltsbestimmung von Braunstein nach der Bunsen'schen Methode hat C. Ullmann[3]) construirt. Die Vorrichtung ist in nebenstehender Fig. 16 abgebildet und soll sich durch leichte und sichere Handhabung besonders auszeichnen. Das Entwicklungskölbchen ist mittelst eines weiten Schlauchstückes an das Kugelrohr befestigt und dieses ragt

---

1) Chemiker-Zeitung **19**, R. 256.
2) Chemiker-Zeitung **21**, 203.
3) Chemiker-Zeitung **18**, 487.

mit seinem unteren, aufwärts gebogenen Ende in die in ein Becherglas eingesenkte Pipette a mit Kühler. Becherglas und Pipette sind mit Jodkaliumlösung gefüllt. Das Füllen der Pipette geschieht durch Ansaugen von oben, wobei der Hahn zu öffnen ist. Das sich entwickelnde Chlor wird durch die hohe Flüssigkeitsschicht ausserordentlich leicht und sicher absorbirt. Nachdem die Reaction beendet ist, öffnet man den Hahn der Pipette, senkt dann das Becherglas und bringt das Rohr so aus der Flüssigkeit. Der in diesem zurückbleibende Tropfen kann, wegen der an demselben angeblasenen Kugel, nicht in das Entwicklungskölbchen zurück und wird dann in das Becherglas gespült. Die Bestimmung des durch das Chlor frei gemachten Jods erfolgt in bekannter Weise.

Einen neuen Extractionsapparat, speciell zur Untersuchung von Futtermitteln etc., der trotz grosser Einfachheit manche Vorzüge bieten dürfte, hat J. L. Beeson[1]) construirt. Das Neue besteht in der Benutzung einer ziemlich kurzen Glashülse mit eingeschmolzenem, durchlöchertem Platinboden. Die Hülse wird in ein Extractionsrohr nach Stutzer eingesetzt; sie ist nach unten zu einem kurzen, schief abgeschnittenen Röhrchen verjüngt und auch oben etwas verengt, so dass ein weiter Hals entsteht. in den während der Extraction ein eingeschliffenes Trichterchen eingesetzt wird. Letzteres passt auch umgekehrt als aufgeschliffener durchbohrter Stopfen auf die Hülse. Hierdurch ist es sehr einfach, das etwa feuchte Material vor der Extraction im Luftstrom oder sonstigen Gasstrom zu trocknen und eine Wasserbestimmung auszuführen. Dass die Substanz direct in der Hülse gewogen werden kann, ist ein weiterer Vortheil. Während des Erkaltens und während des Wägens der Hülse wird dieselbe durch Gummikappen verschlossen.

Einen modificirten Extractionsapparat nach Smetham[2]) beschreibt Blass[3]). Der Apparat, welcher zur Extraction von Flüssigkeiten, speciell von Milch, dient, hat die Form eines sehr grossen Reagensrohres mit seitlichem und abwärts gebogenem Rohr, das nach dem Siedekolben führt. Oben ist das Extractionsrohr durch einen durchbohrten Stopfen verschlossen. In letzteren ist ein mit dem Kühler verbundenes Rohr eingesetzt, welches nach unten dünn ausgezogen ist und bis fast auf den

---

[1]) The Journal of the American chemical Society **18**, 744.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift **32**, 596 (1893), sowie ferner auch diese Zeitschrift **23**, 368 (1884) u. **26**, 233 (1887).

[3]) Pharm. Weekbl. durch Pharm. Centralhalle **34**, 566.

Boden des Extractionsrohres reicht. Oben an seinem weiteren Theil hat das innere Rohr eine kleine Oeffnung, durch die der von dem Destillirkolben kommende Aetherdampf nach dem Kühler gehen muss. Nach der Condensation fliesst der Aether durch das innere Rohr auf den Boden der zu extrahirenden Flüssigkeit, die er dann von unten nach oben durchstreicht, worauf er durch das seitliche Rohr abfliesst.

Einen Apparat zur Bestimmung des Kohlenstoffs im Roheisen gibt F. Wüst[1]) an. Als wesentlichen Vortheil des in Fig. 17 dargestellten Apparates hebt der Verfasser hervor, dass zur Reinigung, Beschickung etc. des Kolbens keine Schlauchverbindungen zu lösen sind.

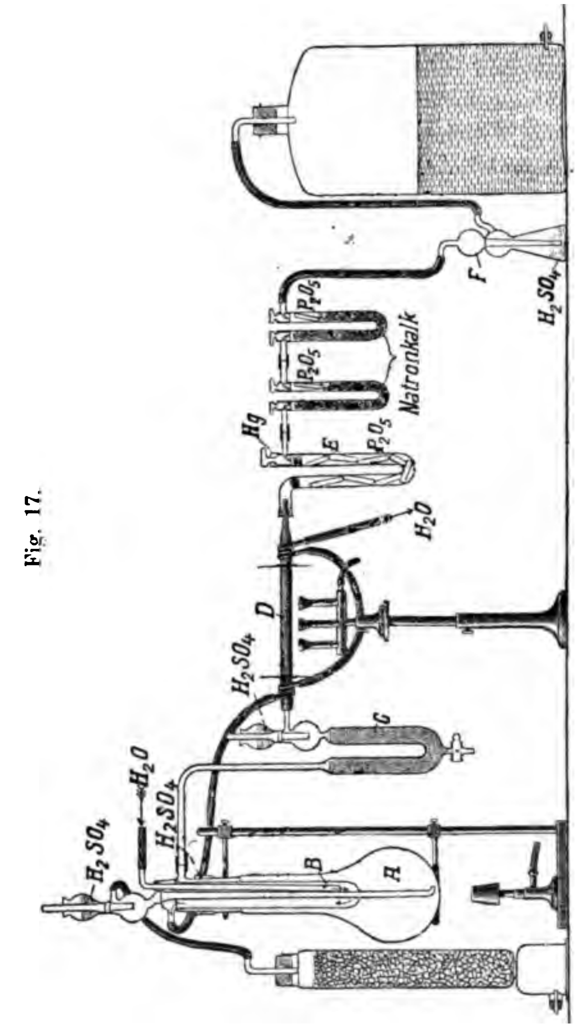


Fig. 17.

Der Kolben A hat in seinem Hals eine Schliffflàche, in welche eine Verschlusskappe passt, die einerseits eine seitliche Ansatzröhre zum Abzug der entwickelten Gase und andererseits den an diese

[1]) Stahl und Eisen **15**, 389.

Verschlusskappe angeschmolzenen Innenkühler B trägt. Durch letzteren führt ein Rohr bis auf den Boden von A, das sowohl zum Einfliessenlassen von Schwefelsäure als zur Einführung eines Luftstromes dient. Ueber der Schliffstelle ist der Hals von A etwas erweitert, wodurch ein ringförmiger Raum entsteht, der zur Dichtung der Schliffverbindung mit Schwefelsäure gefüllt wird. C ist ein mit Glasperlen und Schwefelsäure gefülltes U-Rohr, D ein mit Kupferoxyd gefülltes Platinrohr, dessen Enden zum Schutze der Gummistopfen mit Wasser gekühlt sind. Es folgen ein U-Rohr mit Phosphorsäureanhydrid und zwei mit Natronkalk gefüllte U-Röhren, hierauf zum Schutze gegen äussere Feuchtigkeit eine mit Schwefelsäure gefüllte Waschflasche und dann der Aspirator.

Einen combinirten Trockenschrank, welcher einerseits einen kastenförmigen Trockenraum enthält und andererseits ein Trocknen von in Schiffchen befindlichen Substanzen im Luftstrom in einfacher Weise ermöglicht, beschreibt K. Ulsch[1]).

Der an 5 Seiten doppelwandige Kasten mit innerem Trockenraum, dessen Mantelraum mit Wasser gefüllt wird, ist dadurch von den gewöhnlichen Wassertrockenschränken verschieden, dass durch den Mantelraum 4 ⊐-förmige Röhren hindurchgehen, welche unter, hinter und über dem inneren Kasten hinführen und die oben und unten aus der Vorderwand mit ihren offenen Enden etwas hervorstehen. In diese Röhren werden, am besten in den oberen horizontalen Theil, die Schiffchen eingestellt. In Folge der Erwärmung in dem Mantelraum tritt in den Röhren von selbst ein von unten nach oben gerichteter Luftstrom ein, so dass ein Aspirator entbehrlich ist.

Um Temperaturen über 100° in dem Trockenraum und den Röhren zu erhalten, verbindet Ulsch den Apparat mit der von ihm bereits früher beschriebenen Vorrichtung[2]).

Die Verwendung von Natriumthiosulfat als Urmaass für die Jodometrie empfiehlt C. Meineke[3]). Das Natriumthiosulfat wurde bekanntlich zuerst von Fleischer[4]), dann von Topf[5]) zu dem oben genannten Zwecke vorgeschlagen. Topf empfiehlt die Verwendung von reinem und wasserfreiem Thiosulfat, das jedoch zu seiner Bereitung

1) Cemiker-Zeitung **19**, 1183.
2) Vergl. diese Zeitschrift **31**, 681 (1892).
3) Chemiker-Zeitung **18**, 33.
4) Die Titrirmethode von Dr. E. Fleischer 1871, S. 67.
5) Diese Zeitschrift **26**, 140 (1887).

mehrere Tage im Exsiccator stehen muss. Dasselbe ist aber wie Meineke gezeigt hat, so hygroskopisch, dass es selbst in einem Glase mit eingeriebenem Glasstopfen sich schon innerhalb 24 Stunden merklich verändern kann. Aus diesem Grunde hat der letztere nach einer Methode gesucht, um ein reines 100procentiges Thiosulfat herzustellen und dabei gefunden, dass dies gelingt, wenn man die Krystalle zerreibt und mit absolutem Alkohol behandelt, alsdann absaugt und den Alkohol durch Aether verdrängt Das so von Feuchtigkeit befreite Salz entspricht genau der Formel $Na_2 S_2 O_3 + 5 aq$. Durch einfaches Zerreiben und Trocknen zwischen Fliesspapier lässt sich die Feuchtigkeit des Salzes nur unvollständig entfernen, auch Niederschlagen des in Wasser gelösten Salzes durch Alkohol liefert kein der oben angegebenen Zusammensetzung genau entsprechendes Thiosulfat.

Verschiedene Vorschriften zur Prüfung der Salpetersäure auf Jodsäure hat Pieszczek[1]) einer vergleichenden Kritik unterworfen. Bekanntlich beruhen alle derartigen Prüfungen auf der Reduction der Jodsäure durch Metalle oder Gase etc. und Aufnehmen des gebildeten Jods durch ein für dieses geeignetes Lösungsmittel, am besten Chloroform. Als Reductionsmittel wurden in Vorschlag gebracht: Zink, Zinn, Schwefelwasserstoff, schweflige Säure und neuerdings von Loof[2]) unterphosphorigsaures Natrium oder Calcium.

Pieszczek fand, dass Zink sich wenig eignet zur Reduction von Jodsäure, vorzüglich dagegen Schwefelwasserstoff und schweflige Säure in wässriger Lösung. Beide Reagentien müssen jedoch vorsichtig angewandt werden, da durch einen Ueberschuss bekanntlich sofort Jodwasserstoffsäure gebildet wird. Auch Zinn ist empfehlenswerth, doch hält der Verfasser eine kleine Modification der in der Pharmakopöe II angegebenen Vorschrift für zweckmässig. 10—30 *cc* Salpetersäure werden mit einigen Zinnschnitzeln versetzt, schwach erwärmt und 1—2 Minuten stehen gelassen, alsdann schüttelt man mit Chloroform aus.

Die Methode von Loof hat Pieszczek nicht geprüft.

---

1) Apotheker-Zeitung 1893, S. 322; durch Pharm. Centralhalle **34**, 465.

2) Vergl. diese Zeitschrift **33**, 596.

IV. Specielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie und Landwirthschaft bezügliche.

Von

L. Grünhut.

Die quantitative Bestimmung des Extractes in Würze und Bier.

C. N. Riiber[1]) versuchte neue Grundlagen für die indirecte Bestimmung des Würzeextractes aus dem specifischen Gewicht zu gewinnen, welche zur Aufstellung der unten folgenden Tabelle führten. Der Fundamentalwerth dieser Tabelle wurde mit einer ungekochten Würze bestimmt, die bei 15° C. ein specifisches Gewicht von 1,05265 hatte. Zur Ermittelung des Trockengehaltes wurde etwa 1 *cc* derselben auf getrocknetes Filtrirpapier vertheilt, das sich in einer Glasröhre befand. Die Röhre wurde zunächst einen Tag bei 60° C. vorgetrocknet und dann in einem im Original näher beschriebenen Apparat bei 80° C. bis zu constantem Gewicht fertig getrocknet. Der Apparat ist so eingerichtet, dass ein und dasselbe Quantum schwefelsäuretrockener Luft in regelmässiger Circulation immer wieder durch die Trockenröhre hindurchgeführt wird und alsdann wieder über Schwefelsäure hinstreicht. Gewichtsconstanz ist nach dem Verfasser erst dann erreicht, wenn zwei auf einander folgende Wägungen übereinstimmen, zwischen welche eine eben so lange Trocknungsdauer eingeschoben war, wie sie von Anfang des Trocknens bis zur vorletzten Wägung geherrscht hatte. Hat man beispielsweise 24 Stunden getrocknet und bemerkt nach weiteren zwei Stunden keinen Gewichtsverlust mehr, so beweist dies noch nichts; man muss eben volle 24 Stunden weiter trocknen, ehe man wieder wägt. Nachdem der Verfasser unter Berücksichtigung dieses Grundsatzes die Beziehungen zwischen dem specifischen Gewicht und dem Extractgehalt der erwähnten Würze genau festgestellt hatte, bereitete er aus der Würze 3 verschiedene verdünntere Lösungen, deren specifische Gewichte er ebenfalls bestimmte. So wurden 4 Fundamentalwerthe erhalten, aus welchen sich die folgende Beziehung zwischen dem specifischen Gewichte bei 15° C. (d_{15^0}) und dem Extractgehalt e (in Gewichtsprocenten) ableiten liess:

$$d_{15^0} = 1 + 0{,}00399303\,e + 0{,}000014229\,e^2.$$

Aus dieser Gleichung berechnete der Verfasser die folgende Tabelle:

---

[1]) Videnskabsselskabets Skriften. I. Mathematisk-naturv. Klasse 1897, No. 5; vom Verfasser eingesandt.

Spec. Gew. bei 15°	Gramm Extract in 100 g	Gramm Extract in 100 cc	Spec. Gew. bei 15°	Gramm Extract in 100 g	Gramm Extract in 100 cc	Spec. Gew. bei 15°	Gramm Extract in 100 g	Gramm Extract in 100 cc	Spec. Gew. bei 15°	Gramm Extract in 100 g	Gramm Extract in 100 cc
1,0000	0,00	0,00	1,0049	1,22	1.23	1,0098	2,43	2,46	1,0147	3,63	3,69
1,0001	0,02	0,02	1.0050	1,25	1,25	1,0099	2.46	2,48	1,0148	3,66	3,71
1,0002	0,05	0,05	1,0051	1,27	1,28	1,0100	2,48	2,51	1,0149	3.68	3,74
1,0003	0.07	0,07	1.0052	1,30	1,30	1,0101	2,51	2,53	1.0150	3,70	3,76
1,0004	0.10	0,10	1,0053	1,32	1,33	1,0102	2,53	2.56	1,0151	3.73	3,79
1,0005	0,12	0.12	1.0054	1.35	1,35	1,0103	2,56	2,58	1,0152	3,75	3,81
1,0006	0,15	0,15	1,0055	1,37	1,38	1,0104	2,58	2,61	1.0153	3,78	3,84
1,0007	0,17	0,17	1,0056	1,39	1,40	1,0105	2,60	2,63	1,0154	3,80	3,86
1,0008	0,20	0,20	1,0057	1,42	1,43	1.0106	2,63	2,66	1,0155	3,83	3,89
1,0009	0,22	0,22	1,0058	1,44	1,45	1,0107	2,65	2,68	1,0156	3,85	3,91
1,0010	0,25	0,25	1,0059	1,47	1,48	1,0108	2.68	2,71	1,0157	3,88	3,94
1,0011	0,27	0.27	1,0060	1,49	1,50	1,0109	2,70	2,73	1,0158	3,90	3,96
1,0012	0,30	0,30	1,0061	1,52	1,53	1,0110	2,73	2,76	1,0159	3,92	3,99
1,0013	0,32	0,32	1.0062	1,54	1,55	1,0111	2,75	2,78	1,0160	3,95	4,01
1,0014	0,35	0,35	1,0063	1,57	1,58	1,0112	2.78	2,81	1,0161	3,97	4,04
1,0015	0,37	0,37	1,0064	1,59	1.60	1,0113	2,80	2,83	1,0162	4,00	4,06
1,0016	0,40	0,40	1,0065	1,62	1,63	1,0114	2,83	2,86	1,0163	4,02	4,09
1,0017	0,42	0,42	1,0066	1,64	1,65	1,0115	2,85	2.88	1,0164	4,05	4,11
1,0018	0,45	0,45	1,0067	1,67	1,68	1,0116	2.87	2,91	1.0165	4,07	4,14
1,0019	0,47	0,47	1,0068	1,69	1,70	1,0117	2,90	2,93	1,0166	4,09	4,16
1,0020	0,50	0,50	1,0069	1,72	1,73	1,0118	2,92	2,96	1,0167	4,12	4,19
1,0021	0,52	0,52	1,0070	1.74	1,75	1,0119	2,95	2,91	1,0168	4,14	4,21
1,0022	0,55	0,55	1,0071	1,77	1,78	1,0120	2,97	3,01	1,0169	4,17	4,24
1,0023	0,57	0,57	1,0072	1,79	1,80	1,0121	3,00	3,03	1,0170	4,19	4,26
1,0024	0,60	0,60	1.0073	1,82	1,83	1,0122	3,02	3.06	1,0171	4,22	4,29
1,0025	0.62	0,62	1,0074	1,84	1,85	1,0123	3,05	3,08	1,0172	4,24	4,31
1,0026	0,65	0,65	1,0075	1.87	1,88	1,0124	3,07	3,11	1,0173	4,26	4,34
1,0027	0,67	0,67	1,0076	1,89	1,90	1,0125	3,10	3,13	1,0174	4,29	4,36
1,0028	0,70	0,70	1,0077	1,92	1,93	1,0126	3,12	3,16	1,0175	4,31	4,39
1,0029	0,72	0,72	1.0078	1,94	1,96	1,0127	3,14	3,18	1,0176	4,34	4,41
1,0030	0.75	0,75	1,0079	1,97	1,98	1,0128	3,17	3,21	1,0177	4,36	4,44
1,0031	0,77	0,77	1,0080	1,99	2,01	1,0129	3,19	3,23	1,0178	4,38	4,46
1,0032	0,80	0,80	1,0081	2,01	2,03	1,0130	3,22	3,26	1,0179	4,41	4,49
1,0033	0,82	0.82	1,0082	2.04	2,06	1,0131	3,24	3,28	1 0180	4.43	4.51
1,0034	0,85	0,85	1,0083	2,06	2,08	1,0132	3.27	3.31	1,0181	4,46	4,54
1,0035	0,87	0,87	1.0084	2,09	2,11	1,0133	3,29	3,33	1,0182	4.48	4,56
1,0036	0,90	0,90	1,0085	2,11	2,13	1,0134	3,31	3.36	1,0183	4,51	4,59
1,0037	0,92	0,92	1,0086	2,14	2,16	1,0135	3,34	3,39	1,0184	4,53	4,61
1,0038	0,95	0,95	1,0087	2.16	2,18	1,0136	3,36	3,41	1,0185	4,55	4.64
1,0039	0,97	0.97	1,0088	2,19	2,21	1,0137	3,39	3,44	1,0186	4.58	4,67
1,0040	1,00	1,00	1,0089	2,21	2,23	1.0138	3,41	3.46	1,0187	4,60	4,69
1,0041	1,02	1,03	1.0090	2,24	2,26	1,0139	3.44	3,49	1,0188	4,63	4,72
1,0042	1,05	1,05	1,0091	2,26	2,28	1,0140	3,46	3.51	1,0189	4,65	4,74
1.0043	1,07	1,08	1,0092	2.28	2,31	1,0141	3.49	3,54	1,0190	4,68	4,77
1,0044	1,10	1,10	1,0093	2,31	2,33	1,0142	3,51	3.56	1,0191	4.70	4,79
1,0045	1,12	1,13	1.0094	2,33	2,36	1,0143	3,53	3,59	1,0192	4,72	4,82
1.0046	1,15	1,15	1.0095	2,36	2,38	1,0144	3 56	3,61	1,0193	4,75	4,84
1,0047	1,17	1,18	1.0096	2,38	2.41	1,0145	3.58	3.64	1,0194	4.77	4,87
1,0048	1,20	1,20	1.0097	2,41	2,43	1.0146	3,61	3,66	1,0195	4,80	4,89

Spec. Gew. bei 15°	Gramm Extract in		Spec. Gew. bei 15°	Gramm Extract in		Spec. Gew. bei 15°	Gramm Extract in		Spec. Gew. bei 15°	Gramm Extract in	
	100 *g*	100 *cc*		100 *g*	100 *cc*		100 *g*	100 *cc*		100 *g*	100 *cc*
1,0196	4,82	4,92	1,0245	6,00	6,15	1,0294	7,17	7,38	1,0343	8,33	8,61
1,0197	4,84	4,94	1,0246	6,02	6,17	1,0295	7,19	7,40	1,0344	8,35	8,64
1,0198	4,87	4,97	1,0247	6,05	6,20	1,0296	7,22	7,43	1,0345	8,37	8,67
1,0199	4,89	4,99	1,0248	6,07	6,22	1,0297	7,24	7,45	1,0346	8,40	8,69
1,0200	4,92	5,02	1,0249	6,10	6,25	1,0298	7,26	7,48	1,0347	8,42	8,72
1,0201	4,94	5,04	1,0250	6,12	6,27	1,0299	7,29	7,50	1,0348	8,45	8,74
1,0202	4,97	5,07	1,0251	6,14	6,30	1,0300	7,31	7,53	1,0349	8,47	8,77
1,0203	4,99	5,09	1,0252	6,17	6,32	1,0301	7,33	7,56	1,0350	8,49	8,79
1,0204	5,01	5,12	1,0253	6,19	6,35	1,0302	7,36	7,58	1,0351	8,52	8,82
1,0205	5,04	5,14	1,0254	6,21	6,37	1,0303	7,38	7,61	1,0352	8,54	8,84
1,0206	5,06	5,17	1,0255	6,24	6,40	1,0304	7,41	7,63	1,0353	8,56	8,87
1,0207	5,09	5,19	1,0256	6,26	6,42	1,0305	7,43	7,66	1,0354	8,59	8,89
1,0208	5,11	5,22	1,0257	6,29	6,45	1,0306	7,45	7,68	1,0355	8,61	8,92
1,0209	5,13	5,24	1,0258	6,31	6,47	1,0307	7,48	7,71	1,0356	8,63	8,94
1,0210	5,16	5,27	1,0259	6,33	6,50	1,0308	7,50	7,73	1,0357	8,66	8,97
1,0211	5,18	5,29	1,0260	6,36	6,52	1,0309	7,52	7,76	1,0358	8,68	8,99
1,0212	5,21	5,32	1,0261	6,38	6,55	1,0310	7,55	7,78	1,0359	8,70	9,02
1,0213	5,23	5,34	1,0262	6,41	6,57	1,0311	7,57	7,81	1,0360	8,73	9,04
1,0214	5,26	5,37	1,0263	6,43	6,60	1,0312	7,59	7,83	1,0361	8,75	9,07
1,0215	5,28	5,39	1,0264	6,45	6,62	1,0313	7,62	7,86	1,0362	8,78	9,09
1,0216	5,30	5,42	1,0265	6,48	6,65	1,0314	7,64	7,88	1,0363	8,80	9,12
1,0217	5,33	5,44	1,0266	6,50	6,68	1,0315	7,67	7,91	1,0364	8,82	9,15
1,0218	5,35	5,47	1,0267	6,53	6,70	1,0316	7,69	7,93	1,0365	8,85	9,17
1,0219	5,38	5,49	1,0268	6,55	6,73	1,0317	7,71	7,96	1,0366	8,87	9,20
1,0220	5,40	5,52	1,0269	6,57	6,75	1,0318	7,74	7,98	1,0367	8,89	9,22
1,0221	5,42	5,54	1,0270	6,60	6,78	1,0319	7,76	8,01	1,0368	8,92	9,25
1,0222	5,45	5,57	1,0271	6,62	6,80	1,0320	7,78	8,03	1,0369	8,94	9,27
1,0223	5,47	5,59	1,0272	6,64	6,83	1,0321	7,81	8,06	1,0370	8,96	9,30
1,0224	5,50	5,62	1,0273	6,67	6,85	1,0322	7,83	8,08	1,0371	8,99	9,32
1,0225	5,52	5,64	1,0274	6,69	6,88	1,0323	7,86	8,11	1,0372	9,01	9,35
1,0226	5,55	5,67	1,0275	6,72	6,90	1,0324	7,88	8,13	1,0373	9,04	9,37
1,0227	5,57	5,69	1,0276	6,74	6,93	1,0325	7,90	8,16	1,0374	9,06	9,40
1,0228	5,59	5,72	1,0277	6,76	6,95	1,0326	7,93	8,18	1,0375	9,08	9,42
1,0229	5,62	5,74	1,0278	6,79	7,98	1,0327	7,95	8,21	1,0376	9,11	9,45
1,0230	5,64	5,77	1,0279	6,81	7,00	1,0328	7,97	8,23	1,0377	9,13	9,47
1,0231	5,67	5,80	1,0280	6,84	7,03	1,0329	8,00	8,26	1,0378	9,15	9,50
1,0232	5,69	5,82	1,0281	6,86	7,05	1,0330	8,02	8,29	1,0379	9,18	9,52
1,0233	5,71	5,85	1,0282	6,88	7,08	1,0331	8,04	8,32	1,0380	9,20	9,55
1,0234	5,74	5,87	1,0283	6,91	7,10	1,0332	8,07	8,34	1,0381	9,22	9,57
1,0235	5,76	5,90	1,0284	6,93	7,13	1,0333	8,09	8,36	1,0382	9,25	9,60
1,0236	5,79	5,92	1,0285	6,95	7,15	1,0334	8,12	8,38	1,0383	9,27	9,62
1,0237	5,81	5,95	1,0286	6,98	7,18	1,0335	8,14	8,41	1,0384	9,29	9,65
1,0238	5,83	5,97	1,0287	7,00	7,20	1,0336	9,16	8,44	1,0385	9,32	9,67
1,0239	5,86	6,00	1,0288	7,03	7,23	1,0337	8,19	8,46	1,0386	9,34	9,70
1,0240	5,88	6,02	1,0289	7,05	7,25	1,0338	8,21	8,49	1,0387	9,36	9,73
1,0241	5,91	6,05	1,0290	7,07	7,28	1,0339	8,23	8,51	1,0388	9,39	9,75
1,0242	5,93	6,07	1,0291	7,10	7,30	1,0340	8,26	8,54	1,0389	9,41	9,78
1,0243	5,95	6,10	1,0292	7,12	7,33	1,0341	8,28	8,56	1,0390	9,43	9,80
1,0244	5,98	6,12	1,0293	7,14	7,35	1,0342	8,30	8,59	1,0391	9,46	9,83

Spec. Gew. bei 15°	Gramm Extract in		Spec. Gew. bei 15°	Gramm Extract in		Spec. Gew. bei 15°	Gramm Extract in		Spec. Gew. bei 15°	Gramm Extract in	
	100 *g*	100 *cc*		100 *g*	100 *cc*		100 *g*	100 *cc*		100 *g*	100 *cc*
1,0392	9,48	9,85	1,0441	10,62	11,09	1,0490	11,75	12,33	1,0539	12,87	13,57
1,0393	9,50	9,88	1,0442	10,64	11,11	1,0491	11,77	12,35	1,0540	12,89	13,59
1,0394	9,53	9,90	1,0443	10,67	11,14	1,0492	11,80	12,38	1,0541	12,92	13,62
1,0395	9,55	9,93	1,0444	10,69	11,17	1,0493	11,82	12,40	1,0542	12,94	13,64
1,0396	9,57	9,95	1,0445	10,71	11,19	1,0494	11,84	12,43	1,0543	12,96	13,67
1,0397	9,60	9,98	1,0446	10,74	11,22	1,0495	11,87	12,45	1,0544	12,99	13,69
1,0398	9,62	10,00	1,0447	10,76	11,24	1,0496	11,89	12,48	1,0545	13,01	13,72
1,0399	9,64	10,03	1,0448	10,78	11,27	1,0497	11,91	12,50	1,0546	13,03	13,74
1,0400	9,67	10,05	1,0449	10,81	11,29	1,0498	11,94	12,53	1,0547	13,05	13,77
1,0401	9,69	10,08	1,0450	10,83	11,32	1,0499	11,96	12,55	1,0548	13,08	13,79
1,0402	9,71	10,10	1,0451	10,85	11,34	1,0500	11,98	12,58	1,0549	13,10	13,83
1,0403	9,74	10,13	1,0452	10,87	11,37	1,0501	12,00	12,61	1,0550	13,12	13,85
1,0404	9,76	10,15	1,0453	10,90	11,39	1,0502	12,03	12,63	1,0551	13,15	13,87
1,0405	9,78	10,18	1,0454	10,92	11,42	1,0503	12,05	12,66	1,0552	13,17	13,90
1,0406	9,81	10,20	1,0455	10,94	11,44	1,0504	12,07	12,68	1,0653	13,19	13,92
1,0407	9,83	10,23	1,0456	10,97	11,47	1,0505	12,10	12,71	1,0654	13,21	13,95
1,0408	9,85	10,26	1,0457	10,99	11,49	1,0506	12,12	12,73	1,0655	13,24	13,97
1,0409	9,88	10,28	1,0458	11,01	11,52	1,0507	12,14	12,76	1,0656	13,26	14,00
1,0410	9,90	10,31	1,0459	11,04	11,54	1,0508	12,16	12,78	1,0557	13,28	14,02
1,0411	9,92	10,33	1,0460	11,06	11,57	1,0509	12,19	12,81	1,0558	13,30	14,05
1,0412	9,95	10,36	1,0461	11,08	11,59	1,0510	12,21	12,84	1,0559	13,33	14,07
1,0413	9,97	10,38	1,0462	11,11	11,62	1,0511	12,23	12,86	1,0560	13,35	14,10
1,0414	9,99	10,41	1,0463	11,13	11,64	1,0512	12,26	12,89	1,0561	13,37	14,12
1,0415	10,02	10,43	1,0464	11,15	11,67	1,0513	12,28	12,91	1,0562	13,40	14,15
1,0416	10,04	10,46	1,0465	11,17	11,69	1,0514	12,30	12,94	1,0563	13,42	14,17
1.0417	10,06	10,48	1,0466	11,20	11,72	1,0515	12,32	12,96	1,0564	13,44	14,20
1,0418	10,09	10,51	1,0467	11,22	11,75	1,0516	12,35	12,99	1,0565	13,46	14,23
1,0419	10,11	10,53	1,0468	11,24	11,77	1,0517	12,37	13,01	1,0566	13,49	14,25
1,0420	10,13	10,56	1,0469	11,27	11,80	1,0518	12,39	13,04	1,0567	13,51	14,28
1,0421	10,16	10,58	1,0470	11,29	11,82	1,0519	12,42	13,07	1,0568	13,53	14,30
1,0422	10,18	10,61	1,0471	11,31	11,85	1,0520	12,44	13,09	1,0569	13,55	14,33
1,0423	10,20	10,64	1,0472	11,34	11,87	1,0521	12,46	13,11	1,0570	13,58	14,35
1,0424	10,23	10,66	1,0473	11,36	11,90	1,0522	12,48	13,14	1,0571	13,60	14,38
1,0425	10,25	10,69	1,0474	11,38	11,92	1,0523	12,51	13,16	1,0572	13,62	14,40
1,0426	10,27	10,71	1,0475	11,41	11,95	1,0524	12,53	13,19	1,0573	13,65	14,43
1,0427	10,29	10,74	1,0476	11,43	11,97	1,0525	12,55	13,21	1,0574	13,67	14,45
1,0428	10,32	10,76	1,0477	11,45	12,00	1,0526	12,58	13,24	1,0575	13,69	14,48
1,0429	10,34	10,79	1,0478	11,47	12,02	1,0527	12,60	13,26	1,0576	13,71	14,50
1,0430	10,36	10,81	1,0479	11,50	12,05	1,0528	12,62	13,29	1,0577	13,74	14,53
1,0431	10,39	10,84	1,0480	11,52	12,07	1,0529	12,64	13,31	1,0578	13,76	14,56
1,0432	10,41	10,86	1,0481	11,54	12,10	1,0530	12,67	13,34	1,0579	13,78	14,58
1,0433	10,43	10,89	1,0482	11,57	12,12	1,0531	12,69	13,37	1,0580	13,80	14,61
1,0434	10,46	10,91	1,0483	11,59	12,15	1,0532	12,71	13,39	1,0581	13,83	14,63
1,0435	10,48	10,94	1,0484	11,61	12,18	1,0533	12,74	13,42	1,0582	13,85	14,66
1,0436	10,50	10,96	1,0485	11,64	12,20	1,0534	12,76	13,44	1,0583	13,87	14,68
1,0437	10,53	10,99	1,0486	11,66	12,23	1,0535	12,78	13,47	1,0584	13,90	14,71
1,0438	10,55	10,01	1,0487	11,68	12,25	1,0536	12,80	13,49	1,0585	13,92	14,73
1,0439	10,57	10,04	1,0488	11,70	12,28	1,0537	12,83	13,52	1,0586	13,94	14,76
1,0440	10,60	10,06	1,0489	11,73	12,30	1,0538	12,85	13,54	1,0587	13,96	14,78

Spec. Gew. bei 15°	Gramm Extract in 100 g	Gramm Extract in 100 cc	Spec. Gew. bei 15°	Gramm Extract in 100 g	Gramm Extract in 100 cc	Spec. Gew. bei 15°	Gramm Extract in 100 g	Gramm Extract in 100 cc	Spec. Gew. bei 15°	Gramm Extract in 100 g	Gramm Extract in 100 cc
1,0588	13,99	14,81	1,0637	15,09	16,05	1,0686	16,19	17,30	1,0735	17,28	18,55
1,0589	14,01	14,83	1,0638	15,11	16,08	1,0687	16,21	17,33	1,0736	17,30	18,58
1,0590	14,03	14,86	1,0639	15,14	16,10	1,0688	16,23	17,35	1,0737	17,32	18,60
1,0591	14,05	14,89	1,0640	15,16	16,13	1,0689	16,26	17,38	1,0738	17,35	18,63
1,0592	14,08	14,91	1,0641	15,18	16,16	1,0690	16.28	17,40	1,0739	17,37	18,65
1,0593	14,10	14,94	1,0642	15,20	16,18	1,0691	16,30	17,43	1.0740	17,39	18,68
1,0594	14,12	14,96	1,0643	15,23	16,21	1,0692	16.32	17,45	1,0741	17,41	18,70
1,0595	14,14	14,99	1,0644	15,25	16,23	1,0693	16,35	17,48	1,0742	17,43	18,73
1,0596	14,17	15,01	1,0645	15,27	16,26	1,0694	16,37	17,50	1,0743	17,46	18,75
1,0597	14,19	15,04	1,0646	15,29	16,28	1,0695	16,39	17,53	1,0744	17,48	18,78
1,0598	14.21	15,06	1,0647	15,32	16,31	1,0696	16,41	17,56	1,0745	17,50	18,80
1,0599	14,23	15,09	1,0648	15,34	16,33	1,0697	16,43	17,58	1,0746	17,52	18,83
1,0600	14,26	15,11	1,0649	15,36	16,36	1,0698	16,46	17,61	1,0747	17,54	18,86
1,0601	14,28	15,14	1,0650	15.38	16,38	1,0699	16,48	17,63	1,0748	17,57	18,88
1,0602	14.30	15,16	1,0651	15,41	16,41	1,0700	16,50	17,66	1,0749	17,59	18,91
1,0603	14,33	15,19	1,0652	15,43	16,44	1,0701	16,52	17,68	1,0750	17,61	18,93
1,0604	14,35	15,22	1,0653	15,45	16,46	1,0702	16,55	17.71	1,0751	17,63	18,96
1,0605	14,37	15,24	1,0654	15,47	16,49	1,0703	16,57	17,73	1,0752	17,65	18,98
1,0606	14,39	15,27	1,0955	15,50	16,51	1,0704	16,59	17,76	1,0753	17,68	19,01
1,0607	14,42	15,29	1,0656	15,52	16,54	1,0705	16,61	17,78	1.0754	17,70	19,03
1,0608	14,44	15,32	1,0657	15,54	16,56	1,0706	16,63	17,81	1,0755	17,72	19,06
1,0609	14,46	15,34	1,0658	15,56	16,59	1,0707	16,66	17,84	1,0756	17,74	19,09
1,0610	14,48	15,37	1,0659	15,59	16,61	1,0708	16,68	17,86	1,0757	17,77	19,11
1,0611	14,51	15,39	1,0660	15,61	16,64	1,0709	16,70	17,89	1,0758	17,79	19,14
1,0612	14,53	15,42	1,0661	15,63	16,66	1,0710	16,72	17,91	1,0759	17,81	19,16
1,0613	14,55	15,44	1,0662	15,65	16,69	1,0711	16,75	17,94	1,0760	17,83	19 19
1,0614	14,57	15,47	1,0663	15,67	16,72	1,0712	16,77	17,96	1,0761	17,85	19,21
1,0615	14,60	15,49	1,0664	15,70	16,74	1,0713	16,79	17,99	1,0762	17,88	19,24
1,0616	14,62	15,52	1,0665	15,72	16,77	1,0714	16,81	18,01	1,0763	17,90	19,26
1,0617	14,64	15,55	1,0666	15,74	16,79	1,0715	16 84	18,04	1,0764	17,92	19,29
1,0618	14,66	15,57	1,0667	15,76	16,82	1,0716	16,86	18,07	1,0765	17,94	19,32
1,0619	14.69	15,60	1,0668	15,79	16,84	1,0717	16,88	18,09	1,0766	17,96	19,34
1,0620	14,71	15,62	1,0669	15,81	16,87	1,0718	16,90	18,12	1,0767	17,99	19,37
1,0621	14,73	15,65	1,0670	15,83	16,89	1,0719	16,92	18,14	1,0768	18,01	19,39
1,0622	14,75	15,67	1.0671	15,85	16,92	1,0720	16.95	18,17	1,0769	18,03	19,42
1,0623	14,78	15,70	1,0672	15,88	16,94	1,0721	16,97	18,19	1,0770	18,05	19,44
1,0624	14,80	15,72	1,0673	15,90	16,97	1,0722	16,99	18,22	1,0771	18,07	19,47
1,0625	14,82	15,75	1,0674	15,92	16,99	1,0723	17,01	18,24	1,0772	18,10	19,49
1,0626	14,84	15,77	1,0675	15,94	17,02	1,0724	17.04	18,27	1,0773	18,12	19,52
1,0627	14,87	15,80	1,0676	15,97	17,05	1,0725	17,06	18,29	1,0774	18,14	19,55
1,0628	14,89	15.82	1,0677	15,99	17.07	1,0726	17,08	18,32	1,0775	18,16	19,57
1,0629	14,91	15.85	1,0678	16,01	17,10	1,0727	17,10	18,35	1,0776	18,18	19,60
1,0630	14,93	15,88	1,0679	16,03	17,12	1,0728	17,12	18,37	1,0777	18,21	19,62
1,0631	14,96	15.90	1,0680	16,06	17,15	1,0729	17,15	18,40	1,0778	18,23	19,65
1,0632	14,98	15.93	1,0681	16,08	17,17	1,0730	17,17	18,42	1,0779	18,25	19,67
1,0633	15,00	15.95	1,0682	16,10	17,20	1,0731	17,19	18,45	1,0780	18,27	19,70
1,0634	15,02	15.98	1,0683	16,12	17,22	1,0732	17,21	18,47	1,0781	18,29	19,72
1,0635	15.05	16.00	1,0684	16,15	17,25	1,0733	17,23	18,50	1,0782	18.32	19,75
1,0636	15.07	16.03	1.0685	16,17	17,28	1,0734	17,26	18,52	1,0783	18,34	19,78

Spec. Gew. bei 15⁰	Gramm Extract in		Spec. Gew. bei 15⁰	Gramm Extract in		Spec. Gew. bei 15⁰	Gramm Extract in		Spec. Gew. bei 15⁰	Gramm Extract in	
	100 *g*	100 *cc*		100 *g*	100 *cc*		100 *g*	100 *cc*		100 *g*	100 *cc*
1,0784	18,36	19,80	1.0803	18,78	20,29	1,0822	19,19	20,77	1.0841	19,61	21,26
1,0785	18,38	19,83	1,0804	18,80	20,31	1,0823	19,22	20,80	1,0842	19,63	21,28
1,0786	18,40	19,85	1,0805	18,82	20,34	1,0824	19,24	20 82	1,0843	19,65	21,31
1,0787	18,43	19,88	1,0806	18,84	20,36	1,0825	19,26	20,85	1.0844	19,67	21,33
1,0788	18,45	19.90	1,0807	18,87	20,39	1,0826	19,28	20,87	1,0845	19.70	21,36
1,0789	18,47	19,93	1,0808	18,89	20,41	1,0827	19,30	20,90	1,0846	19,72	21.39
1,0790	18,49	19,95	1,0809	18,91	20,44	1,0828	19,32	20,93	1,0847	19,74	21,41
1,0791	18,51	19,98	1,0810	18,93	20,47	1,0829	19,35	20,95	1,0848	19,76	21,44
1,0792	18,54	20,01	1,0811	18,95	20,49	1,0830	19,37	20,98	1,0849	19,78	21,46
1,0793	18,56	20,03	1,0812	18,98	20,52	1,0831	19,39	21,00	1,0850	19,80	21,49
1,0794	18,58	20,06	1.0813	19,00	20,54	1,0832	19,41	21,03	1,0851	19,83	21,51
1,0795	18,60	20,08	1,0814	19,02	20,57	1,0833	19,43	21,05	1,0852	19,85	21,54
1,0796	18,62	20,11	1,0815	19,04	20,59	1,0834	19,46	21,08	1,0853	19,87	21,56
1,0797	18,64	20,13	1,0816	19,06	20,62	1,0835	19,48	21,10	1,0854	19,89	21,59
1,0798	18,67	20,16	1,0817	19,09	20,64	1,0836	19,50	21,13	1.0855	19,91	21,62
1,0799	18,69	20,18	1,0418	19,11	20,67	1,0837	19,52	21,16	1,0856	19,93	21,64
1,0800	18,71	20,21	1,0819	19,13	20,70	1,0838	19,54	21,18	1,0857	19,96	21,67
1,0801	18,73	20,24	1,0820	19,15	20,72	1,0839	19,56	21,21	1,0858	19,98	21,69
1,0802	18,76	20,26	1,0821	19,17	20,75	1,0830	19,59	21,23	1,0859	20,00	21,72

Die specifischen Gewichte sind sogenannte relative, das heisst sie beziehen sich auf Wasser von der gleichen Temperatur als Einheit. Sie sind alle bei 15⁰ C. bestimmt. Zwischen ihnen und den bei 17,5⁰ C. bestimmten (auf Wasser von 17,5⁰ C. bezogenen) Werthen besteht nach dem Verfasser die folgende Beziehung:

$$d_{17,5^0} = 0,997\ d_{15^0} + 0,003.$$

Der Verfasser hat bei seiner Arbeit alle Wägungen auf den luftleeren Raum reducirt, also gibt auch die Tabelle derart reducirte Gewichte an.

Der Verfasser hat die Brauchbarkeit seiner Tabelle durch eine grosse Reihe directer Trockensubstanzbestimmungen dargethan. Dabei hat sich herausgestellt, dass die Tabelle streng genommen nur für ungekochte Würzen von normalem Proteïngehalt gilt, bei deren Bereitung kein unreines Brauwasser verwendet wurde. Wollte man die höchste Genauigkeit erzielen, so müsste man für jeden Specialfall eine besondere Tabelle ableiten. Der Verfasser hat für einige dieser Specialfälle die Werthe für die Factoren A und B der Fundamentalgleichung

$$d_{15^0} = 1 + Ae + Be^2$$

mitgetheilt. Danach ist für

	A	B
gekochte Würzen	0,0039921	0.000015136
theilweise vergohrene Würzen (circa 30 % Vergährungsgrad)	0,00400811	0,000015258
ausgegohrene Bierextracte	0,004032	0,00001544

Die Abweichungen sind so klein, dass man für praktische Zwecke die oben abgedruckte Tabelle als Universaltabelle für alle Sorten Würze und Bier benutzen kann. Im Allgemeinen wird der Fehler bei 10 % Extract 0,1 % nicht übersteigen.

Die neue Tabelle gibt wesentlich niedrigere Werthe als die älteren Tabellen von Balling, Schultze-Ostermann und Windisch.

Gesetze der hydrolytischen Spaltung der Stärke durch Säuren und ihre Anwendung auf die Analyse des Stärkesyrups. G. W. Rolfe und G. Defren[1]) haben in 88 Einzelversuchen bei verschiedenem Druck (1 bis 4 At.), verschiedener Concentration und verschiedener Zeitdauer (15 bis 225 Minuten) Stärke sowohl mit Salzsäure als auch mit Schwefelsäure und mit Oxalsäure verzuckert.

Alle erhaltenen Reactionsproducte wurden durch Schütteln mit Marmorstaub und Versetzen mit 2 Tropfen $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge neutralisirt, und filtrirt. Von den Filtraten wurde das specifische Gewicht bei 15,5° bestimmt. Bezeichnet man diesen Werth mit d, so entspricht $\frac{d - 1}{0,00386}$ dem Gehalt von 100 *cc* der Lösung an Trockensubstanz[2]).

Wenn nöthig wurden die Nicht-Kohlenhydrate (Asche) bestimmt und von der in der beschriebenen Weise ermittelten Gesammt-Trockensubstanz abgezogen.

Ferner wurde überall die Polarisationsdrehung bestimmt. Aus diesem Werthe und aus der Trockensubstanz berechneten die Verfasser das specifische Drehungsvermögen des Complexes aller vorhandenen Kohlenhydrate.

Schliesslich prüften die Verfasser das Verhalten der Reactionsproducte gegen Fehling'sche Lösung. Die Menge des abgeschiedenen Kupferoxyduls berechneten sie auf Dextrose und dividirten diesen Werth durch die Gesammt-Trockensubstanz, beziehungsweise die Gesammtkohlen-

---

1) Journal of the American chemical Society **18**, 869 (1896).

2) Die so erhaltenen Werthe entsprechen ziemlich genau der Balling-schen Tabelle.

hydrate. Den erhaltenen Quotienten bezeichnen sie als »Kupferreductionsvermögen«.

Die Verfasser trugen die bei sämmtlichen Versuchen erhaltenen Werthe für das specifische Drehungsvermögen als Abscissen und die zugehörigen Werthe für das Kupferreductionsvermögen als Ordinaten in ein rechtwinkeliges Coordinatensystem ein. Die erhaltenen Punkte liegen auf einem flachen Kreisbogen, welchem die Gleichung

$$x^2 + y^2 + 468x - 646y + 1580 = 0$$

entspricht. Merkliche, aber nicht sehr grosse, Abweichungen der Beobachtungen von dieser Curve ergeben sich nur in einigen Fällen, in denen x sich dem Werthe für das Drehungsvermögen der reinen Dextrose (53,5) nähert. Offenbar werden diese Ausnahmen durch die störende Einwirkung von Reversionsproducten veranlasst, welche sich bei so weit fortgeschrittener Inversion in erheblicherer Menge zu bilden beginnen. Abgesehen hiervon darf als Resultat der bisherigen Untersuchungen hingestellt werden, dass unter beliebigen Inversionsbedingungen eine bestimmte, gesetzmässige Beziehung zwischen dem specifischen Drehungsvermögen und dem Kupferreductionsvermögen der Stärkeabbauproducte besteht.

Hieran knüpfen die Verfasser folgende interessante Auseinandersetzung. Sie nehmen an, die Producte der Stärkehydrolyse enthielten nur Dextrin, Maltose und Dextrose. Unter »Dextrin« fassen sie alle Kohlenhydrate zusammen, die Fehling'sche Lösung nicht reduciren und ein specifisches Drehungsvermögen 195 besitzen. Von der Gegenwart von Reversionsproducten wird abgesehen.

Bezeichnet man nun mit g, m und d den Gehalt von 1 *g* der Trockensubstanz an Dextrose, Maltose und Dextrin, ferner mit K das Kupferreductionsvermögen und mit α das specifische Drehungsvermögen des Complexes aller Kohlenhydrate im vorhin entwickelten Sinne, so ergeben sich folgende 3 Gleichungen:[1])

$$g + m + d = 1$$
$$g + 0{,}61\,m = K$$
$$195\,d + 135{,}2\,m + 53{,}5\,g = \alpha.$$

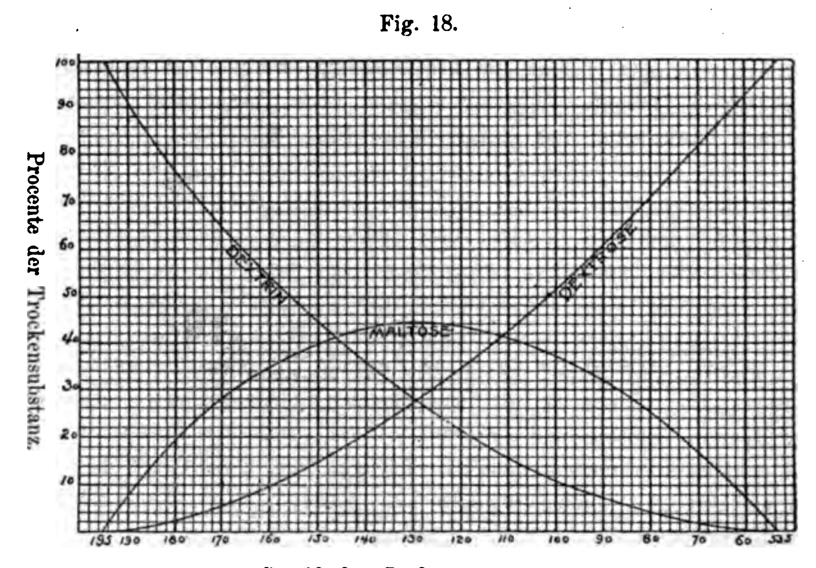
Dieses System dreier Gleichungen enthält neben den 3 Unbekannten g, m und d nur noch die Werthe K und α. Diese stehen aber, wie

[1]) Zum Verständniss der zweiten derselben sei daran erinnert, dass das Kupferreductionsvermögen der Maltose circa 61 % von dem der Dextrose beträgt.

im ersten Theil der Arbeit gezeigt wurde, in einer gesetzmässigen Beziehung zu einander, derart, dass K aus α berechnet werden kann. Es sind daher für jedes beliebige Stärkeinversionsproduct g, m und d **durch das specifische Drehungsvermögen α des Complexes der Kohlenhydrate eindeutig bestimmt**, falls nicht erhebliche Mengen von Reversionsproducten zugegen sind.

Die Verfasser berechneten entsprechende ausführliche Tabellen und entwarfen auf Grund derselben die Curventafel Figur 18. Mit ihrer

Fig. 18.



Specifisches Drehungsvermögen.

Hülfe lässt sich die technische Analyse des Stärkesyrups und die Betriebscontrole der Stärkesyrupfabriken auf das Einfachste durchführen. Man bestimmt die Polarisationsdrehung und das specifische Gewicht; aus letzterem berechnet man die Trockensubstanz und mit deren Hülfe das specifische Drehungsvermögen. Das letztere sei beispielsweise 125. Diesen Werth sucht man auf der Abscissenachse auf und geht die entsprechende Ordinate in die Höhe. Dieselbe schneidet die Dextrincurve bei 24,8, die Dextrosecurve bei 31,3 und die Maltosecurve bei 43,9. Die (aschefreie) Trockensubstanz des Syrups enthält also 24,8 % Dextrin, 31,3 % Dextrose und 43,9 % Maltose. Der Syrup ergab im Ganzen 83,5 % Trockensubstanz; er enthielt also annähernd

20,7 % Dextrin
26,1 « Dextrose
36,7 « Maltose.

Die Verfasser schlossen an die vorstehenden Studien weitere an, die sich auf die Geschwindigkeit der Stärkehydrolyse beziehen, insbesondere auf deren Abhängigkeit von der Natur der angewandten Säure, von der Menge derselben und von der Temperatur. Ich erwähne nur, dass die Inversionsgeschwindigkeiten der untersuchten Säuren auch hier in demselben Verhältnisse standen, welches sie nach W. Ostwald's Untersuchungen [1]) bei der Inversion des Rohrzuckers gezeigt hatten.

Gelegentlich ihrer Untersuchungen bestimmten die Verfasser den Factor zur Umrechnung von Saccharimetergraden in Kreisgrade für Dextrose, in Uebereinstimmung mit Rimbach [2]), zu 0,344.

---

2. Auf Pharmacie bezügliche Methoden.

Von

H. Mühe.

Zur Prüfung und Werthbestimmung ätherischer Oele lieferte Ed. Hirschsohn [3]) im Anschluss an seine frühere Abhandlung [4]) weitere beachtenswerthe Beiträge, indem er etwa 20 ätherische Oele, von Pflanzen aus der Familie der Labiaten stammend, eingehend untersuchte. Auf die Resultate, welche bei den zahlreichen Versuchen erhalten wurden, kann ich hier nur hinweisen.

Als Reagentien dienten, ausser den schon früher besprochenen, weiter noch eine alkoholische Eisenchloridlösung und bei einigen Oelen fuchsinschweflige Säure. Die Eisenchloridlösung wird erhalten durch Verdünnen von 2 bis 4 Tropfen der officinellen Eisenchloridlösung mit 30 *g* Alkohol von 95 Volumprocenten; die Anwendung geschieht in der Weise, dass man zu der alkoholischen Lösung der Oele [5]) das Reagens tropfenweise zufügt und die etwa auftretenden Farbenerscheinungen beobachtet.

---

1) Journal f. praktische Chemie [2] **29**, 385 (1884).

2) Vergl. diese Zeitschrift **35**, 714 (1896).

3) Pharm. Zeitschrift f. Russland **32**, 417.

4) Diese Zeitschrift **37**, 203 (1898).

5) Hierzu wurden die bei den Löslichkeitsbestimmungen der einzelnen Fractionen erhaltenen Lösungen verwandt.

Fuchsinschweflige Säure stellt man dar durch Lösen von 0,1 *g* Fuchsin (Rubin) in einem Liter Wasser und Einleiten von schwefliger Säure bis zur Entfärbung; von dem so bereiteten Reagens fügt man das zwei- bis dreifache Volumen zur alkoholischen Lösung der zu prüfenden Fraction, mischt gut und beobachtet die in 10 bis 15 Minuten, oder auch nach längerer Zeit, auftretende Färbung.

Ein neues Reagens auf ätherische Oele empfiehlt M. Perrot.[1]) Der Verfasser benutzt eine Lösung von Violett de Paris (Dimethylanilinviolett) in Eisessig und verdünntem Alkohol, welche mit Alkoholen und vielen Aethern, Phenolen und anderen Körpern charakteristische Färbungen gibt, aber auf fette Oele und Kohlenwasserstoffe nicht einwirkt. Viele Verwechselungen und Verfälschungen ätherischer Oele sollen sich durch das Reagens leicht erkennen lassen, namentlich bei mikroskopischer[2]) Betrachtung des Reactionsgemisches. Eine violette Farbe geben mit dem Reagens: Zimmtöl, Pfefferminzöl, Lavendelöl. Anisöl, Sternanisöl, Senföl, Bittermandelöl, Gaultheriaöl, Kampheröl, ebenso Borneol, Eucalyptol, Eugenol und Thymol; nicht gefärbt werden dagegen Citronenöl, Bergamottöl, Sandelöl, Terpentinöl und andere.

Zur Unterscheidung des Oeles aus Pimpinella anisum von dem aus Illicium anisatum mit Hülfe einer gesättigten Lösung von Chlorwasserstoffgas in absolutem Alkohol bemerkt P. W. Squire,[3]) dass im Gegensatz zu der Angabe Umney's die Reaction nicht darin besteht, dass Pimpinellaöl eine manganrothe, Sternanisöl eine gelbbraune Färbung gibt, sondern darin, dass ersteres eine dunkelblaue Färbung liefert, die allmählich in bräunlichroth übergeht, während Sternanisöl eine solche blaue Färbung nicht liefert, sondern nur einen gelben bis gelbbraunen Farbenton, der gewöhnlich, aber nicht immer, in roth übergeht. Das Reagens soll im Ueberschuss angewandt werden und möglichst viel Chlorwasserstoff enthalten.

Ueber die Zusammensetzung des russischen Anisöls veröffentlichen Bouchardat und Tardy[4]) eine Abhandlung. Die Verfasser benutzten

---

[1]) Revue internat. des falsificat.; durch Zeitschrift des allgem. österr. Apotheker-Vereins **46**, 802.

[2]) Soll wohl heissen spectroskopischer H. M.

[3]) Ph. J. Tr. 1206, 104; durch Zeitschrift des allgem. österr. Apotheker-Vereins **47**, 863.

[4]) Comptes rendus **122**, 198; durch Bericht von Schimmel u. Co., April 1896, S. 7.

zur Untersuchung 22 *kg* Anisöl, welches nach Angabe der Autoren bei + 10° C. etwa zu $^9/_{10}$ fest war und die Ebene des polarisirten Lichtes etwas nach rechts ablenkte. Die Rechtsdrehung wird fast nur durch einen Körper $C_{10}H_{16}O$ bedingt, der sich vom Anethol nur dadurch trennen lässt, dass dieses durch Oxydation zerstört wird. Der Körper ist mit Wallach's Fenchon und dem Anis-Kamphor Landolph's identisch.

Aus der durch wiederholtes Ausfrieren vom Anethol möglichst befreiten Flüssigkeit wurden mit Bisulfit zwei weitere Körper isolirt: ein Aldehyd $C_8H_8O_2$ (Anisaldehyd) und ein Keton $C_{10}H_{12}O_2$, welches die Verfasser Anis-Keton nennen. Es siedet bei 263° und wird durch Kaliumpermanganat zu Anissäure oxydirt. Vielleicht ist dieser Körper mit dem früher von Wallach aus Anetholbibromid dargestellten Aethyl-Anisylketon identisch.

Als Bestandtheile des Anisöls waren bislang neben Anethol nur Methylchavicol und Anisaldehyd bekannt, neu ist dagegen der Nachweis des Anis-Ketons und des Fenchons. Schimmel u. Co. zweifeln auf Grund ihrer zahlreichen Beobachtungen bei der Verarbeitung russischer Anisöle stark an dem Vorkommen des Fenchons in denselben, glauben vielmehr, dass das von Bouchardat und Tardy verarbeitete Material in ausgiebiger Weise mit Fenchelöl versetzt war, denn reines Anisöl ist bei + 10° eine feste Masse ohne flüssige Antheile; oxydirt man ein Oel, wie das verarbeitete, so bleibt das sehr stabile Fenchon zurück.

Bezüglich des Anis-Ketons ist es nach Schimmel u. Co. fraglich, ob es dem Anisöl oder dem beigemischten Fenchelöl entstammt. Diese Frage lässt sich nur durch Controlversuche mit einem einwandfreien Untersuchungsmaterial entscheiden.

Das Aethylanisylketon wurde von Wallach und Pond[1]) aus Anethol dargestellt. Wird das durch Bromiren von Anethol erhaltene Anetholbibromid $C_6H_4(OCH_3)C_3H_5Br_2$ mit methylalkoholischem Natrium behandelt, so entsteht unter Abspaltung von Bromnatrium ein braunes Oel, welches, mit Wasserdämpfen übergetrieben, eine bei 260 bis 270° siedende Flüssigkeit darstellt, aus der leicht ein in grossen Prismen krystallisirendes, bei 74° schmelzendes Oxim gewonnen werden kann. Das reine, aus dem Oxim regenerirte Keton erstarrt beim Abkühlen und schmilzt wieder bei 26 bis 27°. Concentrirte Schwefelsäure spaltet das Aethylanisylketon unter Bildung von Propionsäure. Oxydation mit Kaliumpermanganat verwandelt es in Anissäure.

---

[1]) Berichte d. deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin **28**, 2714.

Ueber bleihaltiges Cassiaöl berichtet Ed. Hirschsohn.[1]) Der Verfasser beobachtete, dass ein in einem Bleigefässe aufbewahrtes Cassiaöl nachdem es filtrirt worden war und einige Zeit in einem kühlen Raume gestanden hatte, einen Bodensatz bildete. Diese Abscheidung, welche durch Behandeln mit Aether von dem anhängenden Oele befreit war, zeigte unter dem Mikroskop schöne nadelförmige Krystalle, die beim Verbrennen Bleioxyd hinterliessen.

Beim Erwärmen der Krystalle mit Natronlauge und Kaliumpermanganatlösung tritt Geruch nach Bittermandelöl auf, so dass der ausgeschiedene Körper wahrscheinlich aus zimmtsaurem Blei besteht.

Der Nachweis von Blei im Cassiaöl lässt sich sehr leicht in der Weise ausführen, dass man einige Tropfen des Oeles mit Schwefelwasserstoffwasser schüttelt; bei einem bleihaltigen Oele färben sich die Tropfen roth bis schwarz. Von 12 untersuchten Cassiaölen der verschiedensten Provenienz erwiesen sich 11 als bleihaltig.

Einen Beitrag zur Kenntniss der Eucalyptus-Oele liefern Helbing und Passmore[2]), welche sieben Eucalyptusöle, die aus Australien, Californien, Spanien und Frankreich stammten, untersuchten, um Anhaltspunkte über die therapeutische Brauchbarkeit des Oeles zu gewinnen.

Der therapeutische Werth eines Eucalyptusöles wird nach den Verfassern bedingt durch einen hohen Gehalt an Eucalyptol und durch die Abwesenheit flüchtiger Aldehyde, die reizend auf die Schleimhäute wirken.

Zur Prüfung auf die therapeutische Brauchbarkeit stellen die Verfasser folgende Forderungen auf:

Das specifische Gewicht des Eucalyptusöls soll 0,910 bis 0,930 bei 15 ° C. betragen.

80 % des Oeles sollen zwischen 170 und 190° C. sieden und beim Abkühlen auf — 16° C. 40 bis 50 % krystallisirtes Eucalyptol abscheiden, welches vor der Wägung mit einer kleinen Menge Petroläther zu waschen ist. Das krystallisirte Eucalyptol soll gegen 176° C. sieden und gegen — 5° C. schmelzen. Sein specifisches Gewicht liege zwischen 0.922 und 0,924 bei 15° C.; in einer 100 *mm*-Röhre soll es die Ebene des polarisirten Lichtes nicht mehr als einen halben Grad nach rechts oder links ablenken.

---

1) Pharm. Zeitschrift f. Russland **30**, 790.

2) Helbing's Pharmacological Record. No. VIII; durch Pharm. Centralhalle **38**, 464.

Das Oel soll frei sein von Aldehyden oder Ketonen; die ersten Fractionen dürfen daher mit saurem schwefligsaurem Natron keine krystallinische Abscheidung geben.

Bei der Untersuchung wurden 200 bis 250 *g* der betreffenden Oele der fractionirten Destillation unterworfen und die specifischen Gewichte und Rotationen der einzelnen Fractionen bestimmt. Die zwischen 170 und 190° siedenden Antheile wurden mit einer Kältemischung auf — 18° C. abgekühlt. Das hierbei auskrystallisirte Eucalyptol wurde wiederholt abgesaugt, bis es sich beim Schütteln völlig zusammenballte. Man erhält nach dieser Methode zwar kein chemisch reines Eucalyptol, aber ein Präparat, welches in einer 200 *mm*-Röhre nicht mehr als 1° nach links oder rechts dreht und bei 15° C. ein specifisches Gewicht von 0,922 bis 0,924 besitzt.

Die von den Verfassern untersuchten Oele zeigten folgenden Gehalt an Eucalyptol:

No 1		= 50,10 %
« 2		= 43,94 «
« 3		= 57,95 «
« 4	(Australien)	= 32,10 «
« 5	(Californien)	= 1,80 «
« 6	(Spanien)	= 45,80 «
« 7	(Frankreich)	= 0 «

No. 7 enthielt kein Eucalyptol, in No. 6 war eine grössere Menge von Aldehyden vorhanden.

In Bezug auf die Werthbestimmung des Kümmel-Oeles haben Schimmel & Co.[1]) die von Kremers und Schreiner[2]) empfohlene Methode zur quantitativen Bestimmung des Carvons in flüchtigen Oelen einer kritischen Prüfung unterzogen. Kremers und Schreiner gründen ihre Methode darauf, dass Carvon als Keton mit Hydroxylamin ein Oxim gibt, während die sonst im Kümmelöl vorhandenen Bestandtheile beim Behandeln mit diesem Reagens unverändert bleiben und dass das Carvoxim mit Wasserdämpfen schwerer flüchtig ist als seine Begleiter.

Die Methode, welche an Gemischen von Carvon und Limonen geprüft wurde, soll in folgender Weise ausgeführt werden: Zu einer Lösung von 10,0 *g* des zu prüfenden Oeles in 25 *cc* Alkohol bringt man

---

1) Schimmel & Co. Bericht October 1896, S. 49.

2) Pharm. Review Vol. XIV, No. 4.

5,0 *g* salzsaures Hydroxylamin[1]) und 6,5 *g* Natriumbicarbonat und kocht das Gemisch auf dem Wasserbade am Rückflusskühler eine halbe Stunde lang. Alsdann werden 25 *cc* Wasser zugesetzt und der Alkohol, welcher schon eine grosse Menge Limonen mit fortführt, aus dem Wasserbade abdestillirt; durch den Rückstand treibt man einen Wasserdampfstrom so lange, bis Spuren von Carvoxim übergehen. Damit diese für die Bestimmung nicht verloren gehen, müssen die letzten Destillate in Reagensgläsern aufgefangen werden; sobald sich auf dem Destillate Kryställchen zeigen, wird die Destillation unterbrochen, der Inhalt des Reagensglases sorgfältig dem Destillationsrückstande wieder zugeführt und Vorlage und Kühler mit wenig heissem Wasser nachgewaschen. Nach völliger Abkühlung des Destillationsgefässes wird das erstarrte Carvoxim auf einem Filter gesammelt, gewaschen und trocken gesaugt. Das von Feuchtigkeit möglichst befreite Oxim wird auf einem tarirten Uhrgläschen eine Stunde lang im Wasserbade getrocknet und gewogen. Dem so erhaltenen Gewichte ist 0,1 *g* hinzuzurechnen als diejenige Menge Oxim, welche sich, wie die Erfahrung gelehrt hat, während des einstündigen Trocknens verflüchtigt. Das gefundene Gewicht des Oxims, multiplicirt mit dem Factor 0,9088, ergibt den Gehalt an Carvon.

Schimmel & Co. änderten die Methode in so fern ab, als sie den Inhalt des Destillationskolbens sofort nach beendigter Destillation quantitativ in ein Becherglas brachten, aus welchem sich das erstarrte Oxim leichter entfernen lässt. Die Verfasser erhielten bei der Untersuchung von Kümmelölen zu niedrige Resultate, Mischungen von reinem Carvon und reinem Limonen lieferten bei einer

50 procentigen Mischung nur 43,18 % Carvon
25 « « « 19,36 « «
12,5 « « « 8,54 « «

Die Verfasser können dieser Methode keine grössere Genauigkeit zuschreiben als den bereits bekannten, da der Punkt, bei welchem die Destillation abgebrochen werden muss, schwer zu treffen ist; ausserdem haben die Verfasser öfter beobachtet, dass, bevor sich Krystalle auf dem Destillate zeigen, ein oft lange flüssig bleibendes Gemisch von Oxim und nicht erstarrenden Antheilen auftritt, welches bei Berührung mit einem Kryställchen nachträglich fest wird, das aber sehr wohl für die quantitative Bestimmung verloren gehen kann.

[1]) Falls ein 50% übersteigender Gehalt an Carvon vermuthet wird, ist die Menge des Hydroxylamins entsprechend zu vergrössern.

Ed. Hirschsohn[1]) hat die Untersuchungsvorschriften der Pharmakopoea Germanica II und der russischen Militärpharmakopöe[2]) behufs Nachweis von Terpentinöl im Pfefferminzöl einer kritischen Prüfung unterzogen.

Die Versuche gelangten in der Weise zur Ausführung, dass eine gewogene Menge zerriebenen Jods in ein dünnwandiges Reagensglas gebracht wurde, in welchem sich ein Thermometer befand; nach dem Zufügen einer bekannten Menge des Oeles wurde mit dem Thermometer gemischt und die Temperaturveränderung abgelesen.

Bei seinen zahlreichen unter verschiedenen Bedingungen ausgeführten und unter Benutzung von Pfefferminzölen verschiedener Herkunft angestellten Versuchen fand der Verfasser kein Pfefferminzöl, welches sich in Berührung mit Jod nicht erwärmte. Die Temperatur, die beim Mischen von Pfefferminzöl und Jod auftritt, hängt ab von dem Verhältniss des Oeles zum Jod; eine höhere Temperatur trat auf, wenn die Oelmenge das Zehnfache vom Jod betrug, die niedrigste Temperatur wurde beobachtet, wenn auf 0.2 *g* Jod 0,2 *g* Oel einwirkten. Der Verfasser hält deshalb die von der Pharmakopoea Germanica II geforderte Prüfung des Pfefferminzöles für unbrauchbar. Die Verpuffungsprobe der russischen Militärpharmakopöe liefert nur dann positive Ergebnisse, wenn, wie Controlversuche ergeben haben, die Menge des zugefügten Terpentinöles mindestens 40 % beträgt.

Zur Werthbestimmmung der Pfefferminzöle des Handels hat Hugo Andres[3]) die Ermittelung der Hübl'schen Jodzahl herangezogen.

Die Ausführung des Versuches geschieht in der Weise, dass 0,4 bis 0,8 *g* des zu untersuchenden Oeles in einem mit Glasstopfen versehenen Erlenmeyer'schen Kolben in 15 *cc* absoluten Alkohols gelöst werden. Die alkoholische Lösung des Oels wird mit alkoholischer Jod-Quecksilberchloridlösung[4]) bis zum Auftreten einer dauernden Roth-

[1]) Pharm. Zeitschrift f. Russland **29**, 708.

[2]) Die Ph. G. II schreibt vor, dass 0,2 *g* Jod, mit Pfefferminzöl befeuchtet, sich nicht erwärmen sollen, die russische Militärpharmakopöe verlangt, dass beim Uebergiesen von Jod mit dem zu prüfenden Oele eine Verpuffung nicht eintritt.

[3]) Pharm. Zeitschrift f. Russland **30**, 417.

[4]) Zur Herstellung der Jodlösung werden 25 *g* Jod in 500 *cc* absolutem Alkohol gelöst, andererseits 25 *g* Quecksilberchlorid gleichfalls in 500 *cc* absolutem Alkohol, die Lösungen werden schliesslich gemischt.

färbung versetzt und das nicht gebundene Jod nach längerem Stehen [1]) mit Zehntelnormal-Natriumthiosulfatlösung zurücktitrirt.

Die Jodzahlen folgender Pfefferminzöle wurden ermittelt:

Oleum Menthae Anglicum = 52,9
« « Americanum = 72,3
« « Germanicum = 69,9
« « Russicum = 96,8

Pfefferminzöle, die mit 5, 10 und 15 % Terpentinöl versetzt waren — Verfälschungen, wie sie im Handel wohl vorkommen — gaben wesentlich höhere Jodzahlen, wie aus beistehender Tabelle hervorgeht.

Versetzt mit	Oleum Menthae Anglicum	Oleum Menthae Russicum
Oleum Terebinthinae Gallicum . . 5%	132	246,8
Oleum Terebinthinae Gallicum . . 10%	158,3	258,3
Oleum Terebinthinae Gallicum . . 15%	212,8	318,4

Derselbe Verfasser hat in einer früheren Abhandlung [2]) seine Beobachtungen über die spectroskopischen Eigenschaften des russischen Pfefferminzöles mitgetheilt, worauf ich an dieser Stelle jedoch nur hinweisen kann.

3. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

F. Hofmeister.

Bestimmung der Acidität des Harns. L. de Jager [3]) hat die vorhandenen Methoden zur Bestimmung der Acidität des Harns geprüft und neue dafür in Vorschlag gebracht. In Betreff des Verfahrens von Maly und Hofmann, sowie des Vorschlags von Freund und Töpfer schliesst er sich dem abfälligen Urtheil Lieblein's [4]) an, findet aber auch das von Freund und Lieblein empfohlene Verfahren, welches

[1]) Nach 24 stündigem Stehen wies die Jodzahl keine Veränderung mehr auf.
[2]) Pharm. Zeitschrift f. Russland **29**, 357.
[3]) Zeitschrift f. physiolog. Chemie **24**, 303.
[4]) Diese Zeitschrift **34**, 254 (1895).

die Acidität durch die Menge des zweifach sauren Phosphates misst, unzuverlässig. Die Ermittelung des zweifach sauren Phosphates erfolgt dabei durch Bestimmung der nach Ausfällen mit Chlorbaryum in's Filtrat als zweifach saures Salz übergehenden Phosphorsäure. Bei reinen Phosphatlösungen findet de Jager damit die richtigen Werthe. Bei Anwesenheit von Kalksalzen fallen dieselben aber zu hoch aus, weil nicht das erwartete einfach saure Calciumphosphat, sondern das normale Salz ausfällt, das in Lösung verbleibende zweifach saure aber die Acidität erhöht. Im Gegensatz hierzu gibt das Verfahren bei Harn zu niedrige Säurewerthe, vermuthlich wegen Anwesenheit von Stoffen, welche, wenn sie in Baryumsalz übergegangen sind, Baryt an das zweifach saure Baryum abgeben. Als ein solcher Stoff konnte Harnsäure nachgewiesen werden. Der bei Freund's Verfahren abfiltrirte Barytniederschlag enthält neben zweifach saurem Phosphat Harnsäurekrystalle, woraus sich der zu geringe Säuregrad des Filtrats erklärt.

de Jager benutzt selbst zwei Verfahren der Aciditätsbestimmung.

1. Zu 10 *cc* Harn wird eine abgemessene Menge (5—10 *cc*) $^1/_{10}$ Normalsalzsäure (oder Normalessigsäure), dann überschüssige Chlorbaryumlösung gefügt und zu dem nach dem Absetzen erhaltenen Filtrat $^1/_{10}$ Normallauge bis zur ersten bleibenden Trübung zufliessen gelassen. Das Auftreten der Trübung, bedingt durch Bildung von einfach saurem Baryumphosphat, zeigt den Punkt an, wo neben zweifach saurem Salz einfach saures auftritt.
2. 10 *cc* Harn, mit 25 *cc* Wasser verdünnt, werden mit Phenolphtaleïn, dann mit Zehntel-Normallauge bis zur Rothfärbung versetzt, was annähernd bei vollständiger Ueberführung des zweifach sauren Phosphats in einfach saures erfolgt. Nunmehr wird Chlorcalcium zugefügt, wobei Entfärbung eintritt, weil in Folge der Bildung von normalem Calciumphosphat die Flüssigkeit wieder sauer wird, dann neuerlich Lauge zutitrirt, bis Zusatz von Chlorcalcium keine Entfärbung mehr hervorruft. Dann ist nahezu alles Phosphat in Form von normalem Salz ausgefällt.

Das erst angeführte Verfahren gestattet die Bestimmung des vorhandenen einfach sauren Phosphats nebst eventuell vorhandener freier Säure, das zweite die annähernde Ermittelung sowohl des einfach als des zweifach sauren Salzes. Die nach diesen Verfahrungsweisen erhaltenen Zahlen führen zu dem unerwarteten, der Bestätigung bedürftigen Ergebniss, dass normaler saurer Harn gar

kein einfach saures, sondern nur zweifach saures Phosphat und überdies eine kleine Menge anderer saurer Körper enthält.

H. Joulie[1]) empfiehlt, den Säuregrad des Harns durch Titriren mit $^1/_{10}$ Normal-Zuckerkalklösung zu bestimmen. Dieselbe wird durch vierundzwanzigstündiges Stehenlassen von 10 *g* gepulvertem Aetzkalk und 20 *g* Zucker in 1 *l* Wasser, Filtriren und Einstellen auf $^1/_{10}$ Normalgehalt dargestellt. Als Endreaction der Säurebestimmung im Harn dient das Auftreten einer bleibenden Trübung, bedingt durch Ausscheidung von normalem Kalkphosphat. Für den einzelnen Versuch sind 20 *cc* Harn, für den Fall, dass weniger als 5 *cc* der Zuckerkalklösung verbraucht würden, 40 *cc* zu verwenden. Die so erhaltenen Aciditätswerthe entsprechen sonach dem Gehalt an zweifach saurem Salz nebst der Hälfte des einfach sauren Salzes. H. Imbert und A. Astruc[2]) beurtheilen die Reaction des Harns nach seinem Verhalten gegen Phenolphtaleïn, Lackmus und Helianthin.[3]) Gegen letzteres reagirt saurer Harn alkalisch, enthält somit einfach saures Phosphat neben dem gegen Helianthin indifferenten zweifach sauren Salz. Wird durch Säurezusatz eine gemessene Menge Harn gegen Helianthin eben sauer gemacht und auf Zusatz von überschüssiger Chlorbaryumlösung und Phenolphtaleïn als Indicator mit Alkali bis zum Farbenumschlag titrirt, so sind die erhaltenen Säurewerthe dem Gehalt an Phosphorsäure proportional und ermöglichen eine annähernde Bestimmung derselben. Ein als »Urinacidimeter« bezeichneter, von Stroebel[4]) empfohlener kleiner Messcylinder, welcher Marken zur Abmessung des Harns, des zuzusetzenden Wassers u. s. w. trägt, soll die Aciditätsbestimmung (mit $^1/_{100}$ Normalalkali und Phenolphtaleïn) bequemer gestalten.

Nachweis von Pepton (Albumosen) im Harn. Im Hinblick auf die Störung, welche dem Peptonnachweis mit Phosphorwolframsäure aus der Anwesenheit von Urobilin erwachsen kann[5]), verfährt Ivar Bang[6]) bei klinischen Untersuchungen wie folgt: 10 *cc* des Harns werden mit 8 *g* fein gepulvertem Ammonsulfat in einem Reagensrohr bis zur

1) Comptes rendus de l'Académie des sciences **125**, 1129.

2) Comptes rendus de la Société de Biologie 1897, S. 476.

3) Vergl. Joly, diese Zeitschrift **21**, 572 (1882).

4) Rep. de Pharm. 1897, S. 492.

5) Vergl. Salkowski und Denigès, diese Zeitschrift **36**, 738 (1897), sowie H. B. J. Stokvis, Zeitschrift f. Biologie **34**, 466.

6) Deutsche medicin. Wochenschrift 1898, S. 17.

völligen Lösung erhitzt, dann einen Augenblick aufgekocht. Die heisse Flüssigkeit wird $^1/_2$—1 Minute lang centrifugirt, der Bodensatz mit Alkohol verrieben, nach Abgiessen des Alkohols in wenig Wasser gelöst und die filtrirte Lösung auf Biuretreaction geprüft. Wenn der Harn soviel Urobilin enthält, dass er mit Chlorzink und Ammoniak eine starke Fluorescenz gibt, empfiehlt es sich die wässerige Lösung zuletzt mit Chloroform auszuschütteln und nach Entfernung des Chloroforms die Biuretprobe anzustellen.

Ist keine Centrifuge verfügbar, so kocht man 10 *cc* Harn mit Ammonsulfat wie oben, wobei sich ein Theil des Peptons an der Wand als klebrige Masse absetzt, welche nach Abgiessen der Flüssigkeit und Waschen mit Alkohol zur Anstellung der Biuretreaction benutzt wird. Der abgegossene Alkohol kann zum Urobilinnachweis dienen.

Andere im Harn vorkommende Farbstoffe stören den Nachweis nicht. Hämatoporphyrin gibt mit Alkali Rothfärbung, die sich aber auf Zusatz von Kupfersulfat nicht verändert. Da Hämatoporphyrin zum Theil in den Ammonsulfatniederschlag übergeht, so empfiehlt Bang, falls ein rothes Alkoholextract erhalten wird, welches das Spectrum des Hämatoporphyrins zeigt, den Harn vorerst mit Chlorbaryum auszufällen und so das Hämatoporphyrin zu entfernen.

E. Freund[1]) entfernt aus dem zu prüfenden Harn die vorhandenen Eiweissreste (Nucleoalbumin, Eiweiss und primäre Albumosen) und einen Theil des Farbstoffs mit Bleizuckerlösung. Bei eiweissarmem Harn genügt ein Zusatz von zwei Tropfen 10 procentiger Lösung auf 10 *cc* Harn, bei grösserem Eiweissgehalt wird dieser vorher durch Coagulation beseitigt. Das Filtrat von der Bleifällung soll direct für die Anstellung der Biuretprobe geeignet sein.

Eine neue stickstoff- und schwefelhaltige Säure im Harn haben St. Bondzynski und R. Gottlieb[2]) im Menschen- und Hundeharn aufgefunden und als Oxyproteïnsäure bezeichnet. Unabhängig davon hat M. Cloetta[3]) eine vermuthlich damit identische Substanz aus Hundeharn dargestellt und mit dem Namen Uroprotsäure belegt. Zur Isolirung diente in beiden Fällen die Abscheidung des Barytsalzes durch Alkohol. Bondzynski und Gottlieb verfuhren bei der Feststellung, welche vorläufig noch als die einzige Methode des Nachweises anzusehen

1) Wiener klin. Rundschau 1898, S. 37.
2) Centralbl. f. d. medicinischen Wissenschaften 1897, S. 577.
3) Archiv f. experimentelle Pathologie u. Pharmakologie **40**, 29.

ist, in nachstehender Weise. Der fast zum Syrup eingedampfte Harn wird mit 10 *cc* 20 procentiger Schwefelsäure auf 1 Liter Harn angesäuert, mit 5 Volumen Alkohol gefällt und das Filtrat mit viel Wasser und Barythydrat versetzt. Der Barytüberschuss wird dann mit Kohlensäure beseitigt, der Alkohol vertrieben und das auf ein geringes Volumen eingeengte Filtrat in das 4—5 fache Volumen Alkohol eingegossen. Das so erhaltene unreine Barytsalz wird zunächst wiederholt in Wasser gelöst und mit absolutem Alkohol gefällt, dann durch Ueberführen in das Quecksilbersalz weiter gereinigt. Zu diesem Zweck wird die wässrige Lösung mit Schwefelsäure von Baryt befreit, das Filtrat mit Mercurinitrat versetzt und mit Barytwasser neutralisirt, der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die Lösung nach Vertreibung des Schwefelwasserstoffs mit frisch gefälltem Bleihydroxyd digerirt, bis nur ganz schwache Salpetersäurereaction nachweisbar ist. Das Blei wird dann mit Schwefelsäure, der Ueberschuss an dieser mit Baryt entfernt. Nach Einleiten von Kohlensäure wird eingedampft und die concentrirte Lösung neuerlich mit Alkohol gefällt.

Das so gereinigte Barytsatz bildet ein schweres, unter dem Glasstab knirschendes Pulver und zeigt unter dem Mikroskop Kugeln und Knollen ohne krystallinische Structur.

Es ist sehr hygroskopisch; die Alkalisalze sind, wie auch die Salze der meisten Schwermetalle, leicht löslich. Aus ihren Salzen wird die Substanz durch Mercurinitrat und Mercurisulfat, nicht aber durch wässrige Sublimatlösung und Phosphorwolframsäure gefällt.

Nach G. Töpfer[1]) ist sie auch durch alkoholische Sublimatlösung, nach Cloetta durch Kupferacetat aus schwach alkalischer Lösung fällbar.

Ihrer noch nicht endgültig festgestellten Zusammensetzung nach scheint die Oxyproteïnsäure den Eiweisskörpern nahezustehen, sie gibt jedoch weder Xanthoproteïn- noch Biuretreaction, färbt sich mit Millon's Reagens nur schwach chamois und bildet beim Kochen mit bleioxydhaltiger Natronlauge kein Schwefelblei. Der Gehalt des Barytsalzes an Schwefel schwankt nach den vorliegenden Analysen von 1 bis 2 %. Der Barytgehalt wurde sehr wechselnd gefunden.

[1]) Centralbl. f. d. medicinischen Wissenschaften 1897, S. 705.

Berichtigung.

Im Jahrgang 36 dieser Zeitschrift Seite 713 Zeile 2 von unten lies „Piñeru'a“ statt „Pinerna; desgleichen im Autorenregister Seite 10.

Methode zur quantitativen Bestimmung der verschiedenen Proteïnindividuen in Bierwürze und anderen Proteïnlösungen.

Von

H. Schjerning.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium Neu-Carlsberg.)

Nachdem ich die Resultate der im hiesigen Laboratorium vorgenommenen Versuche, welche besonders den Zweck verfolgten, eine quantitative Trennungsmethode für die verschiedenen in Bier und Bierwürze vorhandenen Proteïnindividuen zu schaffen, in einer Reihe von Abhandlungen[1]) dargelegt habe, halte ich es für richtig, jetzt, nachdem diese Untersuchungen soweit gediehen sind, wie es mir bei unserer jetzigen Kenntniss von den sogenannten Eiweissstoffen und mit der angewendeten Versuchsanordnung überhaupt möglich scheint, eine kurze, zusammenfassende Beschreibung der praktischen Ausführung der Trennungsmethode und dessen, was dazu gehört, zu geben, indem ich hinsichtlich der Grundversuche, wie schon erwähnt, auf die oben genannten Abhandlungen verweise.

Alle Fällungen werden mit sauer reagirenden Salzlösungen und oft bei gleichzeitiger Anwesenheit freier Säure ausgeführt, dürfen aber niemals mit freien Basen oder in alkalisch reagirenden Lösungen vorgenommen werden, da man hierbei, wenn die Fällung durch die Bildung schwer löslicher oder ganz unlöslicher Verbindungen mit schweren Metallen bedingt ist, leicht Gefahr läuft, dass ausser den gewünschten Proteïnstoffen zugleich grössere oder geringere Mengen saurer Amin- oder Amidverbindungen ausgefällt werden, indem diese, wie bekannt, oft mit den genannten Metallen sehr schwer lösliche Salze bilden. Wenn

---

[1]) Diese Zeitschrift **33**, 263 (1894); **34**, 135 (1895); **35**, 285 (1896); **36**, 643 (1897); **37**, 73 (1898).

eine alkalisch reagirende Proteïnlösung zur Untersuchung vorliegt, wird die für jede Fällung abgemessene Menge Proteïnlösung — bevor die Fällung vorgenommen wird — mit der der Säure des Fällungssalzes entsprechenden Säure neutralisirt.

Damit eine Proteïnfällung überhaupt als brauchbar und sicher angesehen werden kann, muss die Anforderung gestellt werden, dass die Flüssigkeit sich von dem gebildeten Niederschlage klar abfiltriren lässt. Bei der Zinnchlorürfällung kann das Filtrat selbstverständlich sogleich ganz klar sein und dennoch, nachdem es einige Zeit an der Luft gestanden hat, trübe werden, indem etwas zurückgebliebenes Zinnchlorür mit dem Sauerstoff der Luft unlösliche basische Zinnoxydverbindungen bildet. Solche Verhältnisse sind natürlich als ausserhalb dieser Regel fallend zu betrachten. Bei der Ferriacetatfällung muss ausserdem verlangt werden, dass das Filtrat des gebildeten Niederschlages nicht von zurückgebliebenem Eisenoxydsalz gefärbt ist.

Die gebildeten Proteïnfällungen werden am besten auf einem mit Flusssäure ausgewaschenen Filter (Schleicher & Schüll) von 11 *cm* Durchmesser gesammelt, und nach beendigtem Auswaschen (ohne Sauger) wird im Niederschlage und Filter die gesammte Stickstoffmenge nach Kjeldahl's Methode bestimmt, indem später, bei der jodometrischen Titrirung der Ammoniakmenge, eine Correction für den Stickstoffgehalt des Filters eingeführt wird. Als Durchschnittszahl vieler Versuche hat sich ergeben, dass ein Filter von 11 *cm* Durchmesser eine 0,2 *cc* $^1/_{10}$ Normalsäure entsprechende Stickstoffmenge enthält. In Bezug auf das Auswaschen der einzelnen Niederschläge sei nur bemerkt, dass es zur Erreichung eines genügenden Auswaschens hinlänglich ist, wenn man das Filter zweimal mit der betreffenden Waschflüssigkeit füllt; nur die Ferriacetatfällung muss 3—4 mal ausgewaschen werden.

Unter den vielen Fällungsmitteln, welche ich zu meinen Versuchen herangezogen habe, verdienen sechs einer näheren Erwähnung, nämlich Zinnchlorür, Bleiacetat, Quecksilberchlorid, Ferriacetat, Uranacetat und Magnesiumsulfat. Um mit diesen Salzen Fällungen vorzunehmen, sind die folgenden Reagentien nothwendig.

1. Eine Zinnchlorürlösung, welche durch Auflösung von 50 *g* geraspeltem Zinn — in einem tarirten Kolben — in einer reichlichen Menge kochender, concentrirter Salzsäure hergestellt wird, unter Zugabe

von ein wenig Wasserstoffplatinchlorid. Nachdem das Zinn aufgelöst ist, wird die Lösung abgedampft bis der Kolbeninhalt circa 130 *g* wiegt. Darauf wird diese salzsäurehaltige Zinnchlorürlösung mit destillirtem Wasser auf 1 Liter verdünnt und filtrirt. Die Lösung wird in kleinen Flaschen mit dicht schliessenden Glasstöpseln aufbewahrt.

2. Eine Bleiacetatlösung, enthaltend circa 10 % normales Bleiacetat und 10—12 Tropfen 45 procentige Essigsäure pro Liter.

3. Eine 5 procentige Quecksilberchloridlösung.

4. Reines und trockenes, lamellirtes Ferriacetat.

5. Verdünnte, wässerige Essigsäure, enthaltend 15 *cc* 45 procentige Essigsäure in 1 Liter.

6 Eine circa 10 procentige, klare Lösung von reinem, ammoniakfreiem Uranacetat.

7. Reines, krystallisirtes Magnesiumsulfat.

8. Eine Lösung gewöhnlichen Natriumphosphates, enthaltend 0,4 % $Na_2HPO_4 + 12 H_2O$.

9. Eine Lösung von Calciumchlorid, enthaltend 10 % $CaCl_2$.

10. Schliesslich einige Waschflüssigkeiten, welche bei den betreffenden Fällungen beschrieben werden.

Bevor die Fällungen vorgenommen werden, wird die vorliegende Proteïnlösung mit so viel destillirtem Wasser verdünnt, dass 10 *cc* eine circa 5 *cc* $^1/_{10}$ Normalsäure entsprechende Stickstoffmenge enthalten. Unter normalen Verhältnissen verlaufen die einzelnen Fällungen in völlig befriedigender Weise; ist aber die vorliegende Proteïnlösung aschenfrei oder aschenarm, so lassen die Fällungen mit Zinnchlorür, Bleiacetat und Ferriacetat sich nicht mit Sicherheit ausführen, wenn nicht zuvor mineralische Substanzen zugesetzt werden. Die Anwendung dieser wird bei jeder der betreffenden Fällungen näher erwähnt werden. Als ein einigermaassen sicheres Kriterium zur Beurtheilung, ob eine Proteïnlösung als aschenfrei zu behandeln ist oder nicht, kann Folgendes dienen: Wenn die Anzahl Cubikcentimeter der Proteïnlösung, welche eine circa 10 *cc* $^1/_{10}$ Normalsäure entsprechende gesammte Stickstoffmenge enthält, beim Kochen nicht die ganze Eisenmenge aus 0,8 *g* in 40 *cc* verdünnter Essigsäure (Reagens No. 5) und 50—100 *cc* Wasser gelöstem Ferriacetat auszufällen vermag, muss die Proteïnlösung als aschenfrei oder jedenfalls aschenarm bezeichnet und die drei oben erwähnten Fällungen (mit Zinn, Blei und Eisen) müssen unter Zugabe mineralischer Substanzen ausgeführt werden.

In der, wie früher erwähnt, verdünnten Proteïnlösung werden die sechs Fällungen auf folgende Weise vorgenommen:

Die Fällung mit Zinnchlorür.

Zu 25 *cc* Proteïnlösung werden unter Umrühren ungefähr 5 *cc* Zinnchlorürlösung gesetzt. Die Mischung wird — mit einem Deckel bedeckt — 6 bis 20 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur hingestellt. Der gebildete Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt und mit kaltem Wasser ausgewaschen [1]). Hat die Proteïnlösung sich als eine aschenarme erwiesen, so wird die Fällung in eben derselben Weise vorgenommen, bloss mit dem Unterschiede, dass ausser — und am besten vor — dem Zufügen von 5 *cc* Zinnlösung 10 *cc* Calciumchloridlösung (Reagens No. 9) zugesetzt werden. Der Niederschlag wird in diesem Falle mit einer kalten, circa 1 procentigen Calciumchloridlösung ausgewaschen.

Die Bleifällung.

Zu 25 *cc* Proteïnlösung wird eine passende Menge Bleiacetatlösung gesetzt. Die Menge derselben kann stark variiren; so beträgt sie für Bier und Würze circa 6 *cc*, für Eieralbumin circa 0,2 *cc*, für Milch 4 bis 5 *cc* u. s. w. Einerseits muss so viel zugesetzt werden, dass der Niederschlag sich sammelt und das klare Filtrat noch immer Blei enthält, während andererseits ein grösserer Ueberschuss von Bleiacetat durchaus zu vermeiden ist, da sonst ein Theil des Proteïnniederschlages wieder aufgelöst wird. Nachdem das Bleiacetat zugesetzt ist, lässt man die Flüssigkeit aufkochen, sammelt darnach den gebildeten Niederschlag auf einem Filter und wäscht ihn mit kaltem Wasser aus. Soll die Bleifällung in einer aschenfreien oder aschenarmen Proteïnlösung vorgenommen werden, so setzt man ein dreimal so grosses Volumen Natriumphosphatlösung, wie Bleiacetatlösung verwendet wurde, hinzu, kocht darnach u. s. w. Da der Bleiniederschlag in der Fällungsflüssigkeit etwas löslich ist, kann das Resultat erst nach Hinzufügung einer Correctur ausgerechnet werden, welche, wie sich ergeben hat, 0,15 *cc* $^1/_{10}$ Normalsäure für 100 *cc* Filtrat + Waschflüssigkeit beträgt.

---

[1]) Nach beendigter Auswaschung kann ein Theil der in den gewöhnlich sehr voluminösen Niederschlägen zurückbleibenden Flüssigkeit dadurch entfernt werden, dass man Filter und Niederschlag äusserst schwach zwischen den Fingern presst.

Die Quecksilberfällung.

Zu 25 *cc* Proteïnlösung werden circa 5 *cc* Quecksilberchloridlösung gesetzt. Die Mischung wird mehrere (4—20) Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Der Niederschlag wird darnach auf einem Filter gesammelt und mit einer kalten, circa 0,5 procentigen Quecksilberchloridlösung ausgewaschen [1]). Diese Fällung hängt nicht davon ab, ob die Proteïnlösung aschenfrei oder aschenhaltig ist.

Die Eisenfällung.

In einem geräumigen Becherglase werden 40 *cc* von der verdünnten Essigsäure (Reagens No. 5) und 50—100 *cc* destillirtes Wasser abgemessen. Hierin werden 0,8 *g* lamellirtes Ferriacetat gelöst. Wenn alles gelöst ist, lässt man die Flüssigkeit unter Umrühren aufkochen. Dann werden 20 *cc* der Proteïnlösung zugesetzt, wonach man wieder, unter stetem Umrühren, die Flüssigkeit aufkochen lässt. Der hierdurch gebildete Niederschlag wird sogleich auf einem Filter gesammelt und 3 bis 4 mal mit siedendem Wasser ausgewaschen. Man muss übrigens genau darauf achten, dass das Filtrat ganz klar und nicht durch noch übrig gebliebenes Eisenoxydsalz gefärbt ist. Ist dieses der Fall, so ist, wie früher erwähnt wurde, die Proteïnlösung als aschenarm oder sogar aschenfrei anzusehen, und es muss dann bei der Fällung die Veränderung gemacht werden, dass unmittelbar nach Zusatz der Proteïnlösung und Aufkochenlassen der Flüssigkeit — unter ununterbrochenem Umrühren, und indem die Flüssigkeit unablässig kochend erhalten wird — eine passende Menge (15 bis 25 *cc*) Natriumphosphatlösung zugesetzt wird. Der Niederschlag wird sogleich auf einem Filter gesammelt und 3—4 mal mit siedendem Wasser ausgewaschen. Nach einiger Uebung wird es leicht sein, eine passende Menge des Natriumphosphates zu bemessen. 20 *cc* Phosphatlösung üben keinen schädlichen Einfluss aus, wenn obige Vorsicht befolgt wird, und nur äusserst selten ist es nothwendig, grössere Mengen (höchstens 25 *cc*) anzuwenden.

Die Uranfällung.

Zu 25 *cc* Proteïnlösung werden 20—25 *cc* Uranacetatlösung gesetzt. Die Mischung wird unter Umrühren bis zum Kochen erwärmt und einige

---

[1]) Beim Abdestilliren des Ammoniaks muss natürlich ein wenig Schwefelkalium oder Schwefelnatrium zugesetzt werden.

Stunden lang oder bis zum folgenden Tag an einer dunklen Stelle bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Darnach wird der Niederschlag auf einem Filter gesammelt und mit einer kalten, 1—2 procentigen Lösung von Uranacetat ausgewaschen. Die Correction für die Löslichkeit des Niederschlages ergab sich zu 0,10 *cc* $^1/_{10}$ Normalsäure für 100 *cc* Filtrat + Waschflüssigkeit. Uebrigens verläuft die Fällung in normaler Weise, sowohl in aschenfreien als in aschenhaltigen Proteïnlösungen.

Die Magnesiumsulfatfällung.

Zu 20 *cc* Proteïnlösung werden 5—6 Tropfen 45 procentiger Essigsäure gesetzt und die Mischung wird in ein Wasserbad, welches auf 33 bis 36 ^{0} C. gehalten wird, gestellt. Unter Umrühren werden 18—20 *g* pulverisirtes, reines Magnesiumsulfat ($MgSO_4$ + 7 aq.) zugesetzt und unter wiederholtem Umrühren wird die Mischung $^1/_2$—1 Stunde bei der genannten Temperatur stehen gelassen. Die resultirende Ausscheidung wird auf einem Filter gesammelt und mit einer kalten, gesättigten Lösung von Magnesiumsulfat, welche 4—5 *g* 45 procentige Essigsäure pro Liter enthält, ausgewaschen.

In Proteïnlösungen, welche sehr reich an Salzen leichter Metalle sind und mithin gegenüber Ferriacetat sich als aschenhaltig erweisen werden, lassen die fünf erst genannten Fällungen sich nicht mit Sicherheit ausführen, da das Salz des leichten Metalles sich reciprok mit der während der Fällung gebildeten Proteïnmetallverbindung von schwerem Metall umsetzen wird, wodurch natürlich eine verhältnissmässig leicht lösliche Proteïnmetallverbindung des leichten Metalles entsteht.

Was die Beziehung der einzelnen Fällungen zu einander anlangt, so wird dieselbe leicht aus der folgenden Uebersicht hervorgehen:

Die Fällung mit		enthält die Proteïne
Zinnchlorür	= a	Albumin I
Bleiacetat Quecksilberchlorid	= b	Albumin I Albumin II Denucleïn
Ferriacetat	= c	Albumin I Albumin II Denucleïn Propepton

Die Fällung mit		enthält die Proteïne
Uranacetat	= d	Albumin I Albumin II Denucleïn Propepton Pepton
Magnesiumsulfat	= e	Albumin I Albumin II Propepton

Aus diesen fünf Fällungen lassen die verschiedenen Proteïnindividuen, beziehungsweise Gruppen von Proteïnen sich leicht bestimmen, indem:

Die Menge von	Albuminen I	=	Fällung	a
» » »	» II	=	»	b — [a + (c—e)]
» » »	Denucleïnen	=	»	c — e
» » »	Propeptonen	=	»	c — b
» » »	Peptonen	=	»	d — c

Es ergibt sich also, dass die Fällungen mit Bleiacetat und Quecksilberchlorid identisch sind, und man braucht deshalb nur eine von ihnen vorzunehmen. Da indessen die Bleifällung oft misslingt, während die Quecksilberfällung sich fast immer ausführen lässt (nur nicht in hoch abgedarrten Malzpräparaten) und zudem von dem Aschengehalt der Proteïnlösung unabhängig ist, wird diese Fällung überall benutzt, wo es sich thun lässt, und nur im Nothfalle muss man zur Bleifällung seine Zuflucht nehmen.

Um die Methode mit Zahlen zu begleiten, welche zur vorläufigen kritischen Beurtheilung der quantitativen und qualitativen Zuverlässigkeit der Fällungen dienen können, habe ich eine Reihe von Versuchen mit sehr variirenden Proteïnlösungen angestellt. Die Ergebnisse derselben sind in der nachfolgenden Tabelle I. zusammengestellt, berechnet als Procente der gesammten gelösten Stickstoffmenge:

Ta-
Proteïn-

Fällung mit		Malz I	Malz II	Malz III	Malz IV	Malz V	Bier Porter	Bier Lager	Bier Pilsner	Trubsackwürze		Diastase von E. Merck	
a	Sn Cl_2	12,0	11,4	12,4	12,4	11,2	7,4	7,8	5,9	7,5	7,8	*)	*)
	Pb Ac_2	24,5	25,2	22,7	22,7	24,7	17,1	16,4	19,7	15,1	15,1	*)	*)
b	Hg Cl_2	26,0	26,2	24,9	24,9	26,0	*)	16,6	17,6	19,5	19,5	81,0	81,0
c	Fe Ac_3	36,2	35,7	34,4	33,3	34,9	29,3	28,4	31,7	26,9	26,3	78,8	76,3
d	Ur Ac_2	47,0	46,7	44,0	42,7	45,6	36,3	38,3	41,0	35,5	35,0	87,0	87,0
e	Mg SO_4	24,4	23,8	25,0	23,3	24,4	18,4	18,2	20,7	17,5	17,5	57,5	57,5
Stärke [1]		4,0	4,2	4,5	4,5	4,3	8,7	5,9	4,1	8,0		4,0	
Fehler in Procenten [2]		1,0	1,0	0,9	0,9	0,9	0,5	0,7	0,9	0,5		1.0	

Von den benutzten Proteïnlösungen waren nur die Trubsackwürze und die Bierproben aschenhaltig, wogegen alle übrigen Proben als aschenfrei oder aschenarm zu behandeln waren. Für die meisten Fällungen wurden Doppelversuche angestellt um dadurch die quantitative Genauigkeit jeder

Ta-
Proteïn-

	Malz I	Malz II	Malz III	Malz IV	Malz V	Bier Porter	Bier Lager	Bier Pilsner	Trubsackwürze		Diastase von E. Merck		Hefeabsud	
Albumin I	12,0	11,4	12,4	12,4	11,2	7,4	7,8	5,9	7,5	7,8	} 59,7	} 62,2	41,0	41,0
Albumin II	2,2	2,9	3,1	2,5	4,3	— 1,2	— 1,4	0,7	2,6	2,9			} 1,0	
Denucleïn	11,8	11,9	9,4	10,0	10,5	10,9	10,2	11,0	9,4	8,8	21,3	18,8		} 16,5
Propepton	10,2	9,5	9,5	8,4	8,9	12,2	11,8	14,1	7,4	6,8	— 2,2	— 4,7	15,5	
Pepton	10,8	11,0	9,6	9,4	10,7	7,0	9,9	9,3	8,6	8,7	8,2	10,7	6,5	6,5
Zulässiger Fehler in Procenten	1,0	1,0	0,9	0,9	0,9	0,5	0,7	0,9	0,5		1,0		1,0	

[1]) Die Zahl gibt die Anzahl Cubikcentimeter $^1/_{10}$ Normal-Säure an, welche, bei der jodometrischen Titrirung der von 10 *cc* Proteïnlösung gebildeten Menge Ammoniak, verbraucht wurden.

[2]) Die jodometrische Säuretitrirung lässt sich mit Genauigkeit eines Tropfens (0,05 *cc*) $^1/_{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung ausführen. Beim Vergleich

belle I.

lösungen.

Hefe-absud		Hopfen-absud		Normaler Harn		Serum von Kälber-blut		Eier-albumin		Abge-rahmte Milch		Liebig's Fleisch-pepton		Witte's Pepton	
41,0	41,0	5,7	5,7	0,8	0,8	82,3	83,4	86,3	85,0	81,3	81,3	13,0	13,5	3,0	3,0
47,5	—	14,3	14,3	3,2	3,2	*)	*)	86,5	87,8	93,0	91,1	*)	*)	*)	*)
42,0	—	13,3	13,3	4,5	5,3	97,1	98,3	88,8	88,8	91,6	91,6	24,8	24,5	34,0	34,0
57,5	57,5	14,3	15,5	4,7	3,8	97,1	98,6	92,2	93,8	93,5	93,5	57,2	56,6	59,4	—
64,0	64,0	15,2	15,2	2,3	2,3	96,0	97,1	93,8	95,0	92,9	92,9	55,3	55,0	55,9	55,1
*)	*)	5,5	7,1	0,0	0,0	95,0	95,7	92,2	92,2	91,9	92,7	48,8	48,1	47,2	47,2
4,0		2,1		5,3		3,5		3,2		6,2		8,0		5,3	
1,0		1,9		0,8		1,1		1,3		0,7		0,5		0,8	

einzelnen Fällung controliren zu können. Wie ersichtlich sein wird, darf dieselbe als eine vollkommen befriedigende bezeichnet werden.

Werden die Mengen der verschiedenen Proteïnindividuen berechnet, so erhält man die in Tabelle II. angeführten Zahlen:

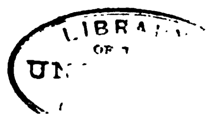
belle II.

lösungen.

Hopfen-absud		Normaler Harn		Serum von Kälberblut		Eier-albumin		Ab-gerahmte Milch		Liebig's Fleisch-pepton		Witte's Pepton	
5,7	5,7	0,8	0,8	82,3	83,4	86,3	85,0	81,3	81,3	13,0	13,5	3,0	3,0
— 1,2	— 0,8	— 1,0	0,7	12,7	12,0	2,5	2,2	8,7	9,5	3,4	2,5	18,8	31,0
8,8	8,4	4,7	3,8	2,1	2,9	0,0	1,6	1,6	0,8	8,4	8.5	12,2	
1,0	2,2	0,2	— 1,5	0,0	0,3	3,4	5,0	1,9	1,9	32,4	32,1	25,4	21,1
0,9	— 0,3	— 2,4	— 1,5	— 1,1	— 1,5	1,6	1.2	— 0,6	— 0,6	—1,9	—1,6	—3,5	
1,9		0,8		1,1		1,3		0,7		0,5		0,8	

zweier Bestimmungen kann der Fehler also im ungünstigsten Falle doppelt so gross werden. 0,1 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung ist daher als zulässiger Fehler gesetzt und der für jeden Versuch procentisch zulässige Fehler hiernach berechnet.

*) Die Fällung liess sich nicht ausführen.



Diese Zahlenreihen werden, glaube ich, keiner näheren Erklärung bedürfen, um verstanden zu werden und zur Beurtheilung der Methode dienen zu können. Zu bemerken ist nur noch, dass die angeführten negativen Werthe bei der praktischen Ausrechnung der Analysen natürlich gleich Null sind. Dieselben habe ich überhaupt nur deshalb angeführt, um dadurch die procentische Grösse der begangenen Analysenfehler anzugeben. Genauer übereinstimmende Resultate als die hier vorliegenden zu erreichen dürfte schwierig sein.

Indem ich hiermit diese Reihe von Versuchen abschliesse, gebe ich mich der Hoffnung hin, dass die daraus resultirende Methode ein wenig zur Lösung der Frage beigetragen haben möge.

Kopenhagen, im März 1898.

Volumetrische Analysen mit aliquoten Theilen des Filtrats und Correction der dadurch erhaltenen Ergebnisse.

Von

Prof. **Dr. Ruoss.**

Die genannten Analysen gestalten sich dadurch besonders einfach, dass das umständliche Auswaschen der Niederschläge wegfällt, und dass es sich bei der Filtration nur um einen Theil der klaren über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit handelt. Die dadurch sich ergebende Zeitersparniss ist ganz beträchtlich und die nachfolgende mathematische Correction bringt das Resultat auf dieselbe Genauigkeit wie bei der vollständigen Filtration und dem vollständigen Auswaschen des Niederschlags.

Die Methode setzt die Kenntniss der specifischen Gewichte der entstehenden Niederschläge voraus; dieselben können zumeist mineralogischen Tabellen oder den chemisch-physikalischen Tabellen von Landolt entnommen werden, die anderen müssen noch bestimmt werden, wofür weiter unten zwei Methoden folgen.

Der Gang der Analyse möge aus folgendem Beispiel erhellen:

Eine unbekannte Menge Chromsäure wird durch Zusatz von C[1]) *mg* Bleinitrat gefällt. Die Flüssigkeit mit Niederschlag wird in einer Maass-

---

[1]) Die grossen Buchstaben bedeuten die exacten Gewichte in Milligrammen, die kleinen, mit Ausnahme von s und m, die gefundenen Gewichte, an welchen noch eine Correction vorgenommen werden muss, ebenfalls in Milligrammen.

flasche auf m *cc* gebracht, der Ueberschuss an Bleinitrat sodann mittelst eines aliquoten Theiles der Lösung bestimmt. Man lässt zu diesem Zweck absetzen, giesst die klare Flüssigkeit auf ein trockenes Faltenfilter und pipettirt aus dem Filtrat etwa 25 *cc* heraus. In diesen wird das Bleinitrat volumetrisch bestimmt, nach einem Verfahren, welches in einer folgenden Abhandlung ausführlich besprochen werden wird; nun berechnet man die Menge r des Bleinitrats, welche auf m *cc* des Filtrats kommt.

Die zum Fällen nothwendige Menge an Bleinitrat ist demnach zunächst

$$C - r.$$

Hieraus berechnet sich die gesuchte Menge Bleichromat

$$x = \alpha (C - r), \text{ wo}$$

$$\alpha = \frac{\text{aeq. Bleichromat}}{\text{aeq. Bleinitrat}} = \frac{322,64}{330,18}.$$

Das so gefundene Gewicht des Bleichromats ist noch nicht richtig; der richtige Betrag sei X und das richtige überschüssige Bleinitrat, wie es durch vollständiges Filtriren und Auswaschen sich ergeben würde sei R. R wird dann kleiner als r sein und man hat

$$X = \alpha (C - R).$$

Ist nun s das specifische Gewicht des getrockneten Niederschlags (für Bleichromat s = 6), so nimmt der getrocknete Niederschlag $\frac{X}{1000 . s}$ *cc* ein; somit

$$R = r\left(1 - \frac{X}{1000 . s . m}\right), \text{ woraus}$$

$$r - R = \frac{X . r}{1000 . s . m}.$$

Der Fehler ist also

$$X - x = \alpha r - \alpha R = \frac{\alpha . r . X}{1000 . s . m}.$$

Aus dieser fortlaufenden Gleichung ergibt sich sofort:

$$X - x = \frac{\alpha X . R}{1000 . s . m - X} = \frac{\alpha . x . r}{1000 . s . m - \alpha . r}.$$

Der Fehler beträgt also

$$\frac{\alpha r . x}{1000 . s . m - \alpha r}, \text{ beziehungsweise } \frac{\alpha . R . X}{1000 . s . m - X}.$$

Es wird sich nun im Folgenden zeigen, dass X und $\alpha . r$ sehr klein sind gegenüber 1000 . s . m, so dass sie bei der Correction ver-

nachlässigt werden dürfen, auch genügt es, statt s das auf's Ganze oder Zehntel abgerundete specifische Gewicht zu setzen; dadurch wird der Fehler in der Berechnung des Niederschlags:

$$\frac{\alpha r.x}{1000.s.m}, \text{ respective } \frac{\alpha.R.X}{1000.s.m}.$$

Das gefundene Resultat des Niederschlags:

$$\text{I. } x = \alpha (C - r),$$

muss also nachträglich durch Addition von

$$\text{II. } \frac{\alpha.r.x}{1000.s.m} mg$$

corrigirt werden, wo

$\alpha = \frac{\text{aeq. Niederschlag}}{\text{aeq. Fällungsmittel}}$,

s = specifisches Gewicht des Niederschlags,

m = Cubikcentimeter der Maassflasche,

C = Menge des angewandten Fällungsmittels,

r = Menge des Ueberschusses an Fällungsmittel,

berechnet aus der Analyse eines Theiles des Filtrats.

Man ersieht aus II, dass die Correction nur Null für $r = 0$ ist, dass sie ferner um so kleiner ist, je grösser m genommen wird.

Nimmt man nun aber m gross, zum Beispiel 300 *cc* und als aliquoten Theil zum Beispiel 30 *cc*, so wird der Fehler, den man etwa beim Titriren der 30 *cc* begeht, beim Berechnen auf 300 sofort verzehnfacht; nimmt man aber 150 oder 200 *cc* als aliquoten Theil, so ist die Filtration umständlich und bei den meisten Titrationen steht die grosse Menge an Flüssigkeit hindernd im Wege, auch wäre ein Eindampfen zeitraubend.

Ich nehme in der Regel $m = 50$ *cc*, den aliquoten Theil gleich 25[1]) oder noch besser (wenn der Niederschlag nicht zu reichlich ist) 40 *cc*; wie gross dann auch die Niederschlagsmenge ist, man erhält gut übereinstimmende Zahlen.

---

[1]) Es ist durchaus nothwendig die Uebereinstimmung der 25 *cc*-Pipette mit der Maassflasche von 50 *cc* nachzuprüfen.

Man lässt die Pipette zweimal unter Abstrich in die Maassflasche einlaufen und fügt aus einer Bürette die fehlenden Tropfen zu.

So fand sich zum Beispiel, dass eine Pipette von 25 *cc* durch Abstrich nur 24,8 *cc* enthielt, es musste also für dieselbe das Resultat der Titrirung um das $^1/_{125}$ fache vergrössert werden. Bei der Prüfung der 40 *cc*-Bürette verfährt man analog.

Im folgenden Beispiel war die Niederschlagsmenge so beträchtlich, dass sie kurz nach dem Absetzen über $^1/_3$ der Maassflasche einzunehmen schien.

1218 *mg* Chlorbaryum ($BaCl_2 + 2\,aq$) wurden in einer Maassflasche von 50 *cc* gelöst und 1000 *mg* wasserfreie Soda zugefügt, das Ganze erwärmt, abgekühlt und auf 50 *cc* verdünnt. Nun wurde die Maassflasche mit einem Glasstopfen geschlossen und tüchtig geschüttelt, nach dem Absetzen wurde durch ein trockenes Faltenfilter ein Theil der Flüssigkeit filtrirt und 25 *cc* des Filtrats in ein Kochfläschchen pipettirt. Mit 0,2 normaler Oxalsäure und Lackmus fand sich eine 22,35 *cc* 0,2-Normal-Oxalsäure entsprechende Menge überschüssiger Soda, also in 50 *cc* des Filtrats 44,7 *cc* 0,2 normal, daher $r = 44{,}7 \,.\, 0{,}2 \,.\, 52{,}925 = 473{,}15$ *mg*;

$$\text{ferner ist } \alpha = \frac{98{,}375}{52{,}925} = 1{,}8588$$

$$C = 1000;\ \text{somit}$$

$$x = 1{,}8588 \,.\, 526{,}85 = 979{,}3.$$

Da für kohlensauren Baryt $s = 4{,}3$, so ist die

$$\text{Correction } \frac{1{,}8588 \,.\, 473{,}15 \,.\, 979{,}3}{1000 \,.\, 4{,}3 \,.\, 50} = 4{,}01\ mg.$$

Die Menge des kohlensauren Baryts beträgt also 983,3 *mg*, ein Resultat, welches mit der theoretisch berechneten Menge 983,7 *mg* gut übereinstimmt.

In vielen Fällen unterbleibt die Correction, da sie nur Zehntel eines Milligramms beträgt; insbesondere wenn der Ueberschuss r des Fällungsmittels gering genommen wird.

Beispiel für den ersteren Fall: 194 *mg* chromsaures Kali werden mit 500 *mg* Bleinitrat gefällt und auf 50 *cc* verdünnt.

In diesem Falle ist

$$\alpha = \frac{322{,}64}{330{,}18};\ R = 169{,}92;\ X = 322{,}64;\ s = 6;\ m = 50,$$

also Correction

$$\frac{\alpha \,.\, R \,.\, X}{1000 \,.\, s \,.\, m} = 0{,}18\ mg.$$

Diese Correction kann also im Allgemeinen unterbleiben.

Die specifischen Gewichte der Niederschläge können mit dem Pyknometer bestimmt werden. Hat man ein Pyknometer von 20 *cc* Inhalt, so verwendet man von dem getrockneten Niederschlag so viel, dass es etwa zur Hälfte angefüllt wird und verfährt nach bekannten physikalischen Methoden.

Handelt es sich um Niederschläge, die sich beim Trocknen oxydiren oder zersetzen, wie bei vielen Niederschlägen der organischen Chemie, so bestimmt man das Gewicht des Niederschlags stöchiometrisch; es sei n Gramme; man verdünnt auf 50 *cc* und wiegt Niederschlag plus Flüssigkeit, dieses Gewicht sei a; dann wiegt die klare Flüssigkeit (a — n).

Man filtrirt durch ein trockenes Filter und bestimmt von 25 *cc* des Filtrats das Gewicht f; dann ist $\frac{n}{x} + \frac{a - n}{f} . 25 = 50$, woraus sich das specifische Gewicht x des Niederschlags ergibt.

Um brauchbare Resultate zu erhalten, muss n sehr gross sein, also der Niederschlag sehr reichlich.

Die letzte Gleichung gibt auch ein Mittel an die Hand, die Menge des Niederschlags zu bestimmen, aus dem specifischen Gewicht des Niederschlags (das im Allgemeinen einer Tabelle entnommen werden kann) und dem specifischen Gewicht $\frac{f}{25}$ des Filtrats, welches man durch das Gewicht von 25 *cc* des Filtrats bestimmen kann. In der letzten Gleichung ist dann n als unbekannte, a, x und f sind als bekannte Grössen anzusehen.

Cannstatt-Stuttgart, Februar 1898.

Volumetrische Bestimmungen des Bleies, Kupfers, Eisens, Ferrocyankaliums, der Dextrose und der Schwefelsäure (in Sulfaten).

Von

Prof. Dr. **Ruoss.**

Bei diesen Bestimmungen der Metalle werden dieselben zunächst mit Ferrocyankalium, Oxalsäure oder auch, bei Blei, durch Schwefelsäure gefällt.

Die erhaltenen Niederschläge werden durch Kochen mit Barytlauge in basische Verbindungen oder in Oxyd verwandelt, wobei Phenolphtaleïn als Indicator dient.

Der Titer der Barytlauge wird dabei passend durch eine abgewogene Menge von Salz der betreffenden Metalle bestimmt.

Nimmt man diese Bestimmung in Reagircylindern vor, deren Grösse bei 18 *cm* Länge sogar bis zu 120 *cc* Inhalt gehen kann, so gestaltet sich bei

hinreichender Verdünnung die Analyse ganz besonders einfach; sie kann im Allgemeinen in einigen Minuten ausgeführt werden. Kocht man nämlich die Flüssigkeit nebst dem Niederschlag mit Barytlauge über der Flamme, so braucht man den Cylinder nur aus dem Feuer zu bringen und gegen das Licht zu halten, um die Farbe der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit zu beurtheilen, so dass die Titrirung ohne eigentliches Absetzen des Niederschlags durchgeführt werden kann.

Diese grossen Reagircylinder lassen sich auch leicht umschwenken; zu dem Ende fasst man den Cylinder am oberen Ende und bewegt ihn so, dass das untere Ende einen Kreis beschreibt.

Analysen des Bleies.

I. Fällung durch Sulfate.

Die Titrirung stützt sich darauf, dass Bleisulfat, mit Phenolphtaleïn versetzt, auf Zusatz eines Tropfens ätzenden Alkalis rothe Farbe zeigt, und dass beim Kochen die rothe Farbe erst wieder auftritt, wenn die Hälfte des Bleisulfats in Bleioxyd verwandelt ist, also nach Bildung des basischen Salzes $PbSO_4$, PbO.

Man fällt also das Blei durch einen Ueberschuss von Natriumsulfat, kocht, kühlt ab, setzt Phenolphtaleïn hinzu und so lange kohlensäurefreies Alkali, bis die rothe Farbe auftritt, welche man vorsichtig durch verdünnte Säure wegnimmt.

Nun beginnt die eigentliche Titrirung.

Man kocht und bringt die heisse Flüssigkeit unter die Bürette mit Barytlauge, fügt unter Umschwenken so lange Barytlauge hinzu, bis die Flüssigkeit nicht stärker intensiv roth wird (ein Ueberschuss, sogar von mehreren Cubikcentimetern, schadet nichts); alsdann kocht man. Die überstehende Flüssigkeit muss nach dem Kochen intensiv roth sein, andernfalls ist noch Barytlauge zuzusetzen. Nun titrirt man mit Salzsäure oder Schwefelsäure, $^1/_5$ normal, auf farblos zurück, indem man die warme Flüssigkeit unter die Säurebürette bringt und tropfenweise zusetzt.

Vor Ende der Titrirung wird nach jedem Tropfen Säure die Flüssigkeit auf einige Secunden farblos sein, durch Umschwenken aber wieder roth werden.

Anfang und Ende der Titrirung ist sehr scharf und bestimmt.

Handelt es sich um Niederschläge, die sich beim Trocknen oxydiren oder zersetzen, wie bei vielen Niederschlägen der organischen Chemie, so bestimmt man das Gewicht des Niederschlags stöchiometrisch; es sei n Gramme; man verdünnt auf 50 *cc* und wiegt Niederschlag plus Flüssigkeit, dieses Gewicht sei a; dann wiegt die klare Flüssigkeit (a — n).

Man filtrirt durch ein trockenes Filter und bestimmt von 25 *cc* des Filtrats das Gewicht f; dann ist $\frac{n}{x} + \frac{a - n}{f} . 25 = 50$, woraus sich das specifische Gewicht x des Niederschlags ergibt.

Um brauchbare Resultate zu erhalten, muss n sehr gross sein, also der Niederschlag sehr reichlich.

Die letzte Gleichung gibt auch ein Mittel an die Hand, die Menge des Niederschlags zu bestimmen, aus dem specifischen Gewicht des Niederschlags (das im Allgemeinen einer Tabelle entnommen werden kann) und dem specifischen Gewicht $\frac{f}{25}$ des Filtrats, welches man durch das Gewicht von 25 *cc* des Filtrats bestimmen kann. In der letzten Gleichung ist dann n als unbekannte, a, x und f sind als bekannte Grössen anzusehen.

Cannstatt-Stuttgart, Februar 1898.

Volumetrische Bestimmungen des Bleies, Kupfers, Eisens, Ferrocyankaliums, der Dextrose und der Schwefelsäure (in Sulfaten).

Von

Prof. Dr. **Ruoss.**

Bei diesen Bestimmungen der Metalle werden dieselben zunächst mit Ferrocyankalium, Oxalsäure oder auch, bei Blei, durch Schwefelsäure gefällt.

Die erhaltenen Niederschläge werden durch Kochen mit Barytlauge in basische Verbindungen oder in Oxyd verwandelt, wobei Phenolphtaleïn als Indicator dient.

Der Titer der Barytlauge wird dabei passend durch eine abgewogene Menge von Salz der betreffenden Metalle bestimmt.

Nimmt man diese Bestimmung in Reagircylindern vor, deren Grösse bei 18 *cm* Länge sogar bis zu 120 *cc* Inhalt gehen kann, so gestaltet sich bei

hinreichender Verdünnung die Analyse ganz besonders einfach; sie kann im Allgemeinen in einigen Minuten ausgeführt werden. Kocht man nämlich die Flüssigkeit nebst dem Niederschlag mit Barytlauge über der Flamme, so braucht man den Cylinder nur aus dem Feuer zu bringen und gegen das Licht zu halten, um die Farbe der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit zu beurtheilen, so dass die Titrirung ohne eigentliches Absetzen des Niederschlags durchgeführt werden kann.

Diese grossen Reagircylinder lassen sich auch leicht umschwenken; zu dem Ende fasst man den Cylinder am oberen Ende und bewegt ihn so, dass das untere Ende einen Kreis beschreibt.

Analysen des Bleies.

I. Fällung durch Sulfate.

Die Titrirung stützt sich darauf, dass Bleisulfat, mit Phenolphtaleïn versetzt, auf Zusatz eines Tropfens ätzenden Alkalis rothe Farbe zeigt, und dass beim Kochen die rothe Farbe erst wieder auftritt, wenn die Hälfte des Bleisulfats in Bleioxyd verwandelt ist, also nach Bildung des basischen Salzes $PbSO_4$, PbO.

Man fällt also das Blei durch einen Ueberschuss von Natriumsulfat, kocht, kühlt ab, setzt Phenolphtaleïn hinzu und so lange kohlensäurefreies Alkali, bis die rothe Farbe auftritt, welche man vorsichtig durch verdünnte Säure wegnimmt.

Nun beginnt die eigentliche Titrirung.

Man kocht und bringt die heisse Flüssigkeit unter die Bürette mit Barytlauge, fügt unter Umschwenken so lange Barytlauge hinzu, bis die Flüssigkeit nicht stärker intensiv roth wird (ein Ueberschuss, sogar von mehreren Cubikcentimetern, schadet nichts); alsdann kocht man. Die überstehende Flüssigkeit muss nach dem Kochen intensiv roth sein, andernfalls ist noch Barytlauge zuzusetzen. Nun titrirt man mit Salzsäure oder Schwefelsäure, $^1/_5$ normal, auf farblos zurück, indem man die warme Flüssigkeit unter die Säurebürette bringt und tropfenweise zusetzt.

Vor Ende der Titrirung wird nach jedem Tropfen Säure die Flüssigkeit auf einige Secunden farblos sein, durch Umschwenken aber wieder roth werden.

Anfang und Ende der Titrirung ist sehr scharf und bestimmt.

Handelt es sich um Niederschläge, die sich beim Trocknen oxydiren oder zersetzen, wie bei vielen Niederschlägen der organischen Chemie, so bestimmt man das Gewicht des Niederschlags stöchiometrisch; es sei n Gramme; man verdünnt auf 50 *cc* und wiegt Niederschlag plus Flüssigkeit, dieses Gewicht sei a; dann wiegt die klare Flüssigkeit (a — n).

Man filtrirt durch ein trockenes Filter und bestimmt von 25 *cc* des Filtrats das Gewicht f; dann ist $\frac{n}{x} + \frac{a - n}{f} . 25 = 50$, woraus sich das specifische Gewicht x des Niederschlags ergibt.

Um brauchbare Resultate zu erhalten, muss n sehr gross sein, also der Niederschlag sehr reichlich.

Die letzte Gleichung gibt auch ein Mittel an die Hand, die Menge des Niederschlags zu bestimmen, aus dem specifischen Gewicht des Niederschlags (das im Allgemeinen einer Tabelle entnommen werden kann) und dem specifischen Gewicht $\frac{f}{25}$ des Filtrats, welches man durch das Gewicht von 25 *cc* des Filtrats bestimmen kann. In der letzten Gleichung ist dann n als unbekannte, a, x und f sind als bekannte Grössen anzusehen.

Cannstatt-Stuttgart, Februar 1898.

Volumetrische Bestimmungen des Bleies, Kupfers, Eisens, Ferrocyankaliums, der Dextrose und der Schwefelsäure (in Sulfaten).

Von

Prof. Dr. **Ruoss.**

Bei diesen Bestimmungen der Metalle werden dieselben zunächst mit Ferrocyankalium, Oxalsäure oder auch, bei Blei, durch Schwefelsäure gefällt.

Die erhaltenen Niederschläge werden durch Kochen mit Barytlauge in basische Verbindungen oder in Oxyd verwandelt, wobei Phenolphtaleïn als Indicator dient.

Der Titer der Barytlauge wird dabei passend durch eine abgewogene Menge von Salz der betreffenden Metalle bestimmt.

Nimmt man diese Bestimmung in Reagircylindern vor, deren Grösse bei 18 *cm* Länge sogar bis zu 120 *cc* Inhalt gehen kann, so gestaltet sich bei

hinreichender Verdünnung die Analyse ganz besonders einfach; sie kann im Allgemeinen in einigen Minuten ausgeführt werden. Kocht man nämlich die Flüssigkeit nebst dem Niederschlag mit Barytlauge über der Flamme, so braucht man den Cylinder nur aus dem Feuer zu bringen und gegen das Licht zu halten, um die Farbe der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit zu beurtheilen, so dass die Titrirung ohne eigentliches Absetzen des Niederschlags durchgeführt werden kann.

Diese grossen Reagircylinder lassen sich auch leicht umschwenken; zu dem Ende fasst man den Cylinder am oberen Ende und bewegt ihn so, dass das untere Ende einen Kreis beschreibt.

Analysen des Bleies.

I. Fällung durch Sulfate.

Die Titrirung stützt sich darauf, dass Bleisulfat, mit Phenolphtaleïn versetzt, auf Zusatz eines Tropfens ätzenden Alkalis rothe Farbe zeigt, und dass beim Kochen die rothe Farbe erst wieder auftritt, wenn die Hälfte des Bleisulfats in Bleioxyd verwandelt ist, also nach Bildung des basischen Salzes $PbSO_4$, PbO.

Man fällt also das Blei durch einen Ueberschuss von Natriumsulfat, kocht, kühlt ab, setzt Phenolphtaleïn hinzu und so lange kohlensäurefreies Alkali, bis die rothe Farbe auftritt, welche man vorsichtig durch verdünnte Säure wegnimmt.

Nun beginnt die eigentliche Titrirung.

Man kocht und bringt die heisse Flüssigkeit unter die Bürette mit Barytlauge, fügt unter Umschwenken so lange Barytlauge hinzu, bis die Flüssigkeit nicht stärker intensiv roth wird (ein Ueberschuss, sogar von mehreren Cubikcentimetern, schadet nichts); alsdann kocht man. Die überstehende Flüssigkeit muss nach dem Kochen intensiv roth sein, andernfalls ist noch Barytlauge zuzusetzen. Nun titrirt man mit Salzsäure oder Schwefelsäure, $^1/_5$ normal, auf farblos zurück, indem man die warme Flüssigkeit unter die Säurebürette bringt und tropfenweise zusetzt.

Vor Ende der Titrirung wird nach jedem Tropfen Säure die Flüssigkeit auf einige Secunden farblos sein, durch Umschwenken aber wieder roth werden.

Anfang und Ende der Titrirung ist sehr scharf und bestimmt.

Das im Ueberschuss zuzusetzende Natriumsulfat entnehme ich einer Lösung, welche im Liter circa 80 *g* des wasserhaltigen Sulfats enthält.

Die Barytlauge, mit welcher titrirt wurde, hatte einen Titer von 0,2020.

Als kohlensäurefreies Alkali, dessen Titer nicht bekannt zu sein braucht, verwende ich die klare, überstehende Lösung von circa 5 *g* Aetznatron in 100 *cc* Wasser, welcher circa 5 *cc* der Barytlauge zugesetzt wurden.

Beispiel: 660,3 *mg* Bleinitrat wurden in einem Reagircylinder gelöst, mit Natriumsulfat im Ueberschuss versetzt, ferner mit einigen Tropfen Phenolphtaleïn, sodann gekocht und abgekühlt. Zur Ueberführung in basisches Sulfat, die nach obigem Verfahren vollzogen wurde, waren 11 *cc* der Barytlauge und 1,1 *cc* Schwefelsäure, 0,2 normal, erforderlich, also 9,9 *cc* Barytlauge.

Hieraus Bleinitrat:

$$2 . 9{,}9 . 0{,}202 . 165{,}09 = 660{,}3\,mg.$$

II. Fällung mit Ferrocyankalium.

Man kocht mit Ferrocyankalium im Ueberschuss, kühlt ab, macht die Lösung neutral mittelst Phenolphtaleïns als Indicator und führt jetzt das Ferrocyanblei in basisches Salz über. Sowohl bei Ferrocyanblei, als auch später bei Ferrocyankupfer und Ferrocyaneisen zeigt es sich, dass die Ausscheidung der Niederschläge durch Salpeter (oder andere Salze) wesentlich beschleunigt und dass die überstehende Flüssigkeit dadurch klar wird. Der Zusatz geschieht in fester Form.

Beispiel: 660,3 *mg* Bleinitrat, mit überschüssigem Ferrocyankalium gefällt, erforderten bei obiger Behandlung nach Abzug der Säure wieder 9,9 *cc* Barytlauge.

III. Fällung mit oxalsaurem Natron.

Durch Zusatz von oxalsaurem Natron (nicht oxalsaurem Ammon) fällt man das Blei, macht die Lösung, wie bei I. und II. angedeutet, wieder säurefrei, wobei Phenolphtaleïn als Indicator dient.

Nun würde ein Tropfen Barytlauge rothe Färbung hervorbringen, welche aber durch Kochen nicht beseitigt werden kann.

Man zersetzt daher das Bleioxalat mit Natriumsulfat und Chlorcalcium und kann dann das Blei wie bei I. und II. in basische Salze überführen.

Analyse der Schwefelsäure.

Man fällt die Sulfate mit Bleinitrat im Ueberschuss, kocht und filtrirt den Niederschlag; sodann verwandelt man denselben in basisches Sulfat.

Als Filter dient entweder ein Asbestfilter oder ein Papierfilter von circa $5^1/_2$ *cm* Durchmesser.

Beispiel: 248,8 *mg* Kupfervitriol wurden in einem Reagircylinder mit Bleinitrat versetzt und mit Wasser gekocht; nach einigen Secunden setzte sich der Niederschlag, die Flüssigkeit wurde heiss auf das Papierfilter gegossen, während der Niederschlag so weit als möglich im Cylinder verblieb.

Nun wurde der Niederschlag wieder mit Wasser gekocht, und die darüber stehende Flüssigkeit abfiltrirt; nach dem vierten Aufkochen und Filtriren war das Filtrat frei von Kupfer. Jetzt wurde der Niederschlag, der zum grössten Theil im Cylinder verblieb, durch Barytlauge, wie früher, in basisches Salz verwandelt; nach genügendem Zusatz der Barytlauge brachte man das Filter ebenfalls in den Cylinder, kochte das Ganze und titrirte zurück.

Nach Abzug der Säure waren erforderlich 4,95 *cc* Barytlauge, also Schwefelsäure:

$$2 \,.\, 48{,}91 \,.\, 4{,}95 \,.\, 0{,}202 = 97{,}81 \, mg.$$

Diese Analyse wurde auch mit Asbestfilter ausgeführt; bringt man, wie vorhin, nicht allen Niederschlag auf's Filter, so läuft das Filter sehr rasch ab.

Sind keine Metalle, welche durch Barytlauge gefällt werden, in der zu untersuchenden Lösung, so setzt man eine abgewogene Menge Bleinitrat zu, filtrirt, ohne auszuwaschen, und bestimmt in einem aliquoten Theil des Filtrats das überschüssige Blei, woraus sich dann das zur Fällung nothwendige Blei ergibt.

Sollte eine Correction nothwendig sein, so ist für das specifische Gewicht des Niederschlags 6,2 zu setzen.

Analyse des Ferrocyankaliums.

Das Ferrocyankalium wird durch einen Ueberschuss von Bleinitrat gefällt, der Niederschlag sodann in das basische Salz umgewandelt oder in einem aliquoten Theil des Filtrats das Blei bestimmt.

Zum Klären setzt man Salpeter zu.

Beispiel: 245 *mg* Ferrocyankalium wurden mit einem Ueberschuss von Bleinitrat gefällt, die Filtration wurde durch ein Papierfilter, wie unter »Schwefelsäure« beschrieben, vollzogen.

Zur Ueberführung des Ferrocyanbleies in basisches Salz waren nach Abzug der Säure 4,95 *cc* Barytlauge erforderlich, also Ferrocyankalium:

$$2 \,.\, 122{,}63 \,.\, 4{,}95 \,.\, 0{,}202 = 245{,}24\, mg.$$

Analyse der Chromsäure.

Kocht man Bleichromat mit Barytlauge, so zeigt auch hier wieder Phenolphtaleïn die rothe Farbe nach Ueberführung in das basische Salz $Pb\,Cr\,O_4$, PbO; es entsteht aber dabei Chromroth, wodurch der Farbenübergang beeinträchtigt wird.

Man setzt deshalb Blei im Ueberschuss zu, filtrirt und bestimmt in einem aliquoten Theile des Filtrates das Blei (Auswaschen findet nicht statt).

Bei der etwaigen Correction ist für das specifische Gewicht des Bleichromates 6 zu setzen.

Beispiel: 388,60 *mg* reines, chromsaures Kali wurden mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt (um das häufig anhaftende Alkali zu beseitigen), ferner mit 702,3 *mg* Bleinitrat gefällt, gekocht, dann auf 50 *cc* gebracht, geschüttelt, die klare Flüssigkeit wurde durch ein Faltenfilter abfiltrirt und in 40 *cc* des Filtrates das Blei mit Barytlauge bestimmt. Man setzte Natriumsulfat zu, kochte, kühlte ab, machte durch Zusatz von Barytlauge die Lösung neutral, wobei wieder Phenolphtaleïn als Indicator diente.

Zu der nun folgenden Ueberführung in basisches Salz waren nach Abzug der Säure 0,5 *cc* Barytlauge, 0,202 normal, erforderlich, also auf 50 *cc* 0,126 *cc* Normalbarytlauge.

Es sind also abzurechnen:

$$330{,}18 \,.\, 0{,}126 = 41{,}60\, mg;$$

somit nothwendiges Bleinitrat:

$$702{,}3 - 41{,}6 = 660{,}7\, mg;$$

also chromsaures Kali:

$$\frac{660{,}7 \,.\, 194{,}30}{330{,}18} = 388{,}8\, mg.$$

Für die Correction hätte man:

Fehler im Niederschlag $\frac{\alpha \cdot r \cdot x}{300\,000}$, wo $\alpha = \frac{322,64}{330,18}$, $r = 41,6$,

$x = \alpha \cdot 660,7$.

Somit Correction im chromsauren Kali das

$\frac{194,3}{322,64}$ fache hiervon; also:

$$\frac{660,7 \cdot 41,6 \cdot 194,3 \cdot 322,64}{300\,000 \cdot 330,64^2} = 0,05\,mg.$$

Diese Correction kann also unterbleiben.

Analysen des Kupfers.

I. Fällung mit oxalsaurem Natrium.

Fällt man das Kupfer durch oxalsaures Natrium, so scheidet sich das oxalsaure Kupfer nach Zusatz von einem Aequivalent Oxalsäure vollständig aus, bei weiterem Zusatz löst sich der Niederschlag wieder auf.

Fügt man Phenophtaleïn zu dieser Lösung, so wird dasselbe durch einen Tropfen Alkali roth gefärbt, sobald keine freie Säure mehr zugegen ist; das Roth des Indicators gibt mit dem Blau der Kupferlösung ein schönes Blauviolett, welches an Farbe dem Methylviolett 6 B der Anilinfarben gleicht.

Durch Zusatz von Chlorcalcium zersetzt sich das Doppelsalz des Kupfers, und wenn man nun Barytlauge zusetzt, so zeigt der Indicator die rothe Farbe wieder, wenn alles Kupfer gefällt ist[1]).

Man setzt daher zur Kupferlösung oxalsaures Natrium im Ueberschuss, ebenso Phenolphtaleïn (von einer Lösung, die in 100 Theilen 1 Theil Phenolphtaleïn enthält, fügt man auf 100 *cc* etwa 4 Tropfen). Man setzt jetzt so lange kohlensäurefreie Lauge zu (vergleiche hierüber unter Blei), bis der Farbenumschlag eintritt, titrirt mit verdünnter Säure zurück bis zum Farbenwechsel und setzt hierauf Chlorcalcium hinzu.

Die Flüssigkeit wird in einem Reagircylinder zum Kochen erhitzt und es beginnt nun die eigentliche Titrirung.

Man bringt die heisse Lösung unter die Bürette mit Barytlauge, fügt unter Umschwenken so lange Lauge zu, bis keine Farbenänderung

[1]) Auch andere Metalle, zum Beispiel Zink, können so bestimmt werden. Man fügt oxalsaures Natrium zu, macht die Lösung mit Lauge und Phenolphtaleïn neutral, setzt Chlorcalcium zu und fällt das Metall mit Lauge, bis der Indicator wieder roth wird.

mehr eintritt, kocht alsdann, bringt hierauf den Cylinder aus dem Feuer und hält ihn gegen das Licht; die oberste Schicht, welche sich sofort vom braunschwarzen Niederschlag absondert, muss roth gefärbt sein; andernfalls ist noch so lange Lauge hinzuzufügen, bis die rothe Farbe nach dem Kochen auftritt. Man hat jetzt das Ende der Titrirung nur um wenige Tropfen überschritten und titrirt nun mit 0,2 Normal-Schwefelsäure zurück; nach jedem Tropfen bringt man die heisse Flüssigkeit wieder zum Kochen und beobachtet die Farbe der überstehenden Schicht.

Dieses Zurücktitriren geht sehr schnell vor sich, da die Flüssigkeit schon vorher nahe dem Siedepunkt und weil das eigentliche Absetzen nicht abzuwarten ist.

Die verbrauchte Lauge, nach Abzug der Säure, ist dann ein Maass für die Kupfermenge.

Noch einfacher gestaltet sich die Titrirung, wenn die Kupferlösung keine Oxalsäure und keine Essigsäure enthält. Man setzt dann der Lösung Methylorange zu; so lange die Lösung freie Säure enthält, wird das Methylorange roth gefärbt; setzt man Alkali zu, so geht das Roth in blassgelb über, wenn keine freie Säure mehr vorhanden ist. Trotz der Mischfarbe, welche durch die blaue Kupferlösung bedingt wird, ist der Uebergang schon bei mässiger Verdünnung sehr scharf und bestimmt. Er wird noch unterstützt einerseits durch die Farbenänderung, welche ein Tropfen Lauge in der säurefreien Lösung hervorruft, andererseits durch den Umstand, dass man vor- und zurücktitriren kann.

Beispiel: 248,8 *mg* Kupfervitriol wurden in einem Cylinder (von circa 70 *cc* Inhalt) gelöst, die Lösung mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuert und mit Methylorange versetzt, sodann wurde Lauge hinzugefügt, bis die Lösung gelbgrün wurde. Es begann nun die eigentliche Titrirung. Wie oben beschrieben, wurde mit Barytlauge das Kupfer gefällt. Nach Zusatz von 10 *cc* Barytlauge war nach dem Kochen die überstehende Flüssigkeit roth, nach Zusatz von 2 Tropfen 0,2 Normal-Schwefelsäure verschwand das Roth, also waren 9,9 *cc* Barytlauge erforderlich; die Kupfervitriolmenge war also:

$$\frac{9,9 \cdot 0,202 \cdot 248,8}{2} = 248,8\,mg.$$

II. Fällung mit Ferrocyankalium.

Fällt man eine Kupferlösung mit Ferrocyankalium, so scheidet sich der Niederschlag rasch aus, wenn man die Lösung mit Salpeter kocht.

Kocht man den Niederschlag mit Lauge, so zeigt Phenolphtaleïn die rothe Färbung, wenn die Hälfte des Kupfers in Hydroxyd umgewandelt ist. Der Niederschlag hat dann grüngelbe Färbung, die überstehende Flüssigkeit ist roth.

Der dem Volumen nach äusserst reichliche Niederschlag, welcher schon bei Lösungen von 0,1 normal gelatinirt, ermöglicht die Bestimmung des Kupfers nur bei sehr kleinen Quantitäten.

Volumetrische Bestimmung der Dextrose.

Die unter I. angeführte Methode wurde für die Zuckerbestimmung eingerichtet. Es ergaben sich zwei Verfahren, von denen das zweite einige Vorzüge vor dem ersten hat.

I. Verfahren.

Der nach dem Allihn'schen Verfahren auf einem Asbest- oder Papierfilter (von $5^1/_2$ *cm* Durchmesser) gesammelte Niederschlag wurde in eine Maassflasche von 100 *cc* gebracht und hierzu 60 Tropfen Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1,152.

Bei Anwendung von Papierfiltern wurde zuerst der Niederschlag nach dem Durchstossen des Filters und Nachspülen zum Theil in die Maassflasche gebracht und dann nach Zusatz der Säure auch das Filter selbst. Bei Anwendung von Asbestfiltern wurde auf einmal das Filter mit Niederschlag in's Maassgefäss gebracht. War man bei dieser Manipulation sparsam mit dem Wasser verfahren, so genügten jene 60 Tropfen Salpetersäure, um auch bei der Maximalmenge von 569 *mg* Kupferoxydul, welche bei der Analyse nach Allihn auftreten können, eine vollständige Lösung herbeizuführen. Bei grösserem Wasserverbrauch waren wohl auch 120 Tropfen Salpetersäure erforderlich. Das Ganze wurde zum Vertreiben der Oxyde des Stickstoffs 3 Minuten lang gekocht und darauf auf 100 *cc* verdünnt.

Nun pipettirte man 30 *cc* in einen Reagircylinder (von circa 120 *cc* Inhalt), erhitzte die Flüssigkeit zum Kochen, fügte einige Tropfen Phenolphtaleïn hinzu und setzte tropfenweise zur heissen Lösung kohlensäurefreie Normal-Natronlauge, und zwar so lange, bis der einfallende Tropfen im Niederschlag keine Farbenänderung mehr erzeugte. Der Titer der Natronlauge tritt, wie schon unter »Blei« angegeben, nicht in Rechnung. Es wurde jetzt gekocht, der Cylinder aus dem Feuer gebracht und gegen das Licht gehalten. Die obere Schicht musste roth sein, andernfalls war auch weiterer Zusatz von Lauge erforderlich. Nun

wurde tropfenweise verdünnte Säure 0,4 normal unter Umschwenken zugesetzt, bis das Roth verschwand.

Die hierauf beginnende eigentliche Titrirung wurde mit 0,4 Normal-Schwefelsäure und Soda, 0,2 normal (10,585 *g* wasserfreie Soda pro Liter) mit Methylorange als Indicator durchgeführt und beanspruchte stets nur einige Minuten.[1])

Man setzte einige Tropfen Methylorange zu der noch heissen Lösung und aus der Bürette Schwefelsäure (das Maximum an Schwefelsäure beträgt 15 *cc*), liess abkühlen und titrirte kalt mit der Sodalösung zurück (das Maximum ist 30 *cc*), bis grüngelbe Farbe eintrat. Die Titrirung schloss mit einem Tropfen scharf ab.

Werden nach Abzug der Soda a *cc* Normalsäure verbraucht, so sind in den 100 *cc* $\frac{10 \,.\, a \,.\, 31,58}{3}$ *mg* Kupfer vorhanden; die Allihn-schen Tabellen geben dann sofort die Dextrosemenge.

II. Verfahren.

Man nimmt 30 *cc* der alkalischen Seignettesalzlösung und 30 *cc* Kupfervitriollösung, aber nur 10 *cc* (statt 25 *cc*) von der zu prüfenden Zuckerlösung und setzt noch 15 *cc* Wasser zu.

Den Kupferoxydul-Niederschlag bringt man mit Filter ganz in den Reagircylinder und verfährt wie unter I.

Werden a *cc* Normalsäure verbraucht, so ist die Kupfermenge a . 31,58 *mg*, woraus sich sofort wieder die Dextrosemenge ergibt.

Analysen des Eisens in Oxydsalzen.

I. Fällung durch oxalsaures Natrium.

Das bei Kupfer an dieser Stelle angeführte Verfahren ist nicht durchführbar; das oxalsaure Eisen bildet kein basisches Salz, welches bei Anwendung von Phenolphtaleïn den Uebergang von sauer in neutral anzeigt, und der Verwendung von Methylorange steht hindernd im Wege, dass die neutralen Salze, zum Beispiel das Ferrisulfat, mit Methylorange keine blassgelbe Farbe aufweisen.

---

[1]) Der Titer der Schwefelsäure wird mit Methylorange auf Soda gestellt; verwendet man Barytlauge statt Soda, so stellt man ihren Titer direct auf Kupfer, mittelst einer abgewogenen Menge von Kupfervitriol und richtet darnach den Titer der Säure.

Den letzteren Uebelstand zeigen nicht die oxalsauren Doppelsalze des Eisenoxyds. Versetzt man zum Beispiel eine Lösung von Ferrid-Kalium oxalicum mit Methylorange, so zeigt die Lösung auf Zusatz eines Tropfens Lauge blassgrüne, auf Zusatz eines Tropfens Säure orangerothe Farbe.

Man fällt bei der Eisenbestimmung zunächst das Eisen mit Lauge und nimmt den Ueberschuss an letzterer durch Säure weg, bis die rothe Farbe des Phenolphtaleïns verschwindet, löst den Niederschlag in Oxalsäure, setzt einige Tropfen Methylorange zu und titrirt mit Barytlauge zurück bis blassgelbe Farbe eintritt. Die zugefügte Barytlauge [1]) hat zugleich den Zweck die Titrirung mit Methylorange trotz der Gegenwart von Oxalsäure durchzuführen. Natürlich führt die Eisenbestimmung mit Chamäleon eben so schnell zum Ziele; es sollte hier nur gezeigt werden, dass die obigen Methoden anwendbar sind.

Beispiel: 320 *mg* metallisches Eisen wurden in 120 Tropfen obiger Salpetersäure gelöst, sodann 5 Minuten gekocht und auf 100 *cc* verdünnt. 10 *cc* der Lösung wurden in einen Reagircylinder pipettirt und etwa auf's Doppelte verdünnt, hierauf mit Phenolphtaleïn versetzt und mit Normal-Natronlauge gefällt, wie bei der Dextrosebestimmung unter »I.« angegeben ist. Hierauf begann die eigentliche Titrirung. Man setzte 17 *cc* 0,2 Normal-Oxalsäure hinzu, wodurch Lösung des Niederschlags erfolgte, sodann einige Tropfen Methylorange und titrirte mit Barytlösung auf blassgrüngelb zurück. Nach Abzug der Lauge waren 8,6 *cc* Oxalsäure erforderlich, also auf 100 *cc*

$$8{,}6 \,.\, 0{,}2 \,.\, 10 \,.\, 18{,}6 = 319{,}92 \text{ mg Eisen.}$$

II. Fällung mit Ferrocyankalium.

Setzt man zu Ferrocyaneisen Lauge und Phenolphtaleïn, so wird letzteres roth, wenn alles Eisen in Hydroxyd verwandelt ist. Hat man kleine Mengen Eisen, so fällt man mit Ferrocyankalium und kocht mit Salpeter, den man in fester Form zusetzt.

Die Flüssigkeit kann dann sofort filtrirt werden, da das Ferrocyaneisen durch dieses Salz unlöslich wird. Man wäscht mit salpeterhaltigem Wasser aus, bis das Filtrat säurefrei ist, bringt den Nieder-

[1]) Es ist damit auch das Mittel angezeigt, die Titrirung mit Methylorange bei Gegenwart von Oxalsäure durchzuführen: Man setzt einfach Chlorcalcium zu. Im vorliegenden Falle kann kein Chlorcalcium angewandt werden, da es das oxalsaure Eisen zersetzen würde.

schlag mit Filter in einen Reagircylinder und führt ihn mit Lauge in Hydroxyd über.

Ist die angewandte Menge Lauge nach Abzug der Säure a *cc* Normallauge, so ist der Eisengehalt a . 18,6 *mg*.

In einer späteren Abhandlung werde ich zeigen, wie die ausgeführten volumetrischen Bestimmungen zur quantitativen Analyse der Phenole, insbesondere der Gerbsäure, angewendet werden können.

Cannstatt-Stuttgart, März 1898.

Ueber die Uran-Bestimmung nach A. Patera.

Von

H. Bornträger.

In R. Fresenius' Anleitung zur quantitativen Analyse, 6. Auflage, Band II, Seite 464, § 257 findet sich eine einfache Bestimmungs-Methode von A. Patera, um Uran in Uranerzen zu ermitteln.

Ich erlaube mir darauf hinzuweisen, dass diese Methode nur zutreffend ist für reines Uranpecherz, nicht aber für niedrigprocentige Erze, Gerölle und besonders nicht für den Uransand (Samarskit) der gegenwärtig am meisten verarbeitet wird, und zwar aus folgenden Gründen.

A. Patera schreibt vor, das Erz in Salpetersäure zu lösen, mit Wasser zu verdünnen, alsdann mit kohlensaurem Natron zu übersättigen, zu kochen, zu filtriren und auszuwaschen. Dabei löst sich nur Uran nebst Spuren fremder Metalle, alles andere bleibt ungelöst. Das Filtrat wird mit Natronlauge gefällt, der Niederschlag etwas ausgewaschen, geglüht und gewogen als $NaO, 2(Ur_2O_3)$, enthaltend 88,3 % Ur_3O_4.

Diese Methode ist in Joachimsthal in Gebrauch und wurde auch von Cl. Winkler[1]) empfohlen. Da nun das Uranpecherz hauptsächlich Uranoxydoxydul (circa 80 %), dabei Blei, Schwefel, Eisen, Kalk, Magnesia, Kohlensäure, Kieselsäure und Wasser, eventuell auch Kupfer und Mangan, enthält, ist ersichtlich, dass diese Methode bei reinen Erzen ziemlich genau sein muss.

Anders steht es aber bei ärmeren Mineralien und besonders beim Uransande. Die ärmeren Erze enthalten zumeist nur 33 bis 65 % Ur_3O_4, der Sand nur 8—18 % Ur_3O_4. In diesem Falle müssen sich ganz

---

[1]) Diese Zeitschrift 8, 387 (1869).

bedeutende Mengen von Kieselsäure lösen, die man unmöglich als $NaO, 2(Ur_2O_3)$ wägen kann.

In diesem Falle und überhaupt in allen Fällen empfiehlt es sich den oben erhaltenen Niederschlag, nach dem Glühen, in Salzsäure zu lösen, die Kieselsäure abzufiltriren und im Filtrate nochmals mit Natronlauge, respective Ammoniak, das Uran zu fällen und dann als $NaO, 2(Ur_2O_3)$, respective Ur_3O_4 zu wägen.

Dann ist man ganz sicher ein völlig reines uransaures Natron, respective Uranoxydoxydul vor sich zu haben; im anderen Falle nicht.

Ich theile im Folgenden einige Analysen mit, aus denen ersichtlich ist, welche erhebliche Mengen von Kieselsäure bei ärmeren Erzen in Lösung gehen können.

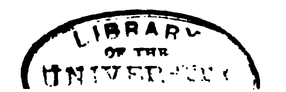
Dabei ist zu bemerken, dass das Uran zum Schlusse als Ur_3O_4 (mit Ammoniak gefällt) gewogen wurde, da überhaupt das Auswaschen des $NaO, 2(Ur_2O_3)$ sehr schwer ist.

Der Uebersicht halber wähle ich eine Tabelle.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Abgewogenes Erz *g*	1,606	1,198	1,123	1,430	2,180
Rohes uransaures Natron *g*	1,190	0,920	0,750	1,155	1,800
Darin Kieselsäure (SiO_2) *g*	0,026	0,040	0,025	0,037	0,040
Ur_3O_4, mit Ammoniak gefällt *g* . . .	1,010	0,780	0,622	0,857	1,325
Procente Ur_3O_4	62,90	65,70	55,40	59,90	61,00

Aus Vorstehendem erhellt zunächst, dass selbst bei diesen schon ziemlich reinen Erzen immer mindestens 1,5—3 $^0/_0$ Kieselsäure in Lösung gehen. welcher Fehler beim Uransande selbstredend noch wachsen muss, ferner dass das $NaO, 2(Ur_2O_3)$ zunächst noch Natron, respective Soda, eingeschlossen enthält, somit eine doppelte Fällung unvermeidlich ist, wenn sich der Käufer nicht täuschen will.

Hannover, im Februar 1898.



Ueber die Bestimmung des technisch verwerthbaren Molybdäns im Molybdänglanz.

Von

H. Bornträger.

In der Praxis kommt es weniger darauf an, das Gesammt-Molybdän zu bestimmen, als darauf, das für den Fabrikanten nutzbare Molybdän zu ermitteln. Die meisten Methoden befassen sich damit, das Gesammtmolybdän zu bestimmen. Die nachstehend beschriebene Methode soll bezwecken, nur das technisch nutzbare Molybdän zu finden. Man verfährt folgendermaassen: Circa 1 *g* des betreffenden Molybdänglanzes wird in einen Erlenmeyer'schen Kolben abgewogen und etwa 2 Stunden mit circa 25 *cc* starker Salpetersäure digerirt, bis alles Molybdän in Molybdänsäure umgesetzt ist. Alsdann behandelt man mit Salmiakgeist zur Lösung der Molybdänsäure und filtrirt. Den Rückstand digerirt man nochmals mit Salpetersäure und dann mit Salmiakgeist, reinigt die Filtrate und dampft sie mit Salpetersäure zur Trockne. Der Rückstand besteht aus Molybdänsäure und salpetersaurem Ammon. Diesen Rückstand behandelt man alsdann mit 50 procentigem Alkohol, in welchem sich das salpetersaure Ammon löst, während die Molybdänsäure zurückbleibt. Man filtrirt dieselbe durch ein gewogenes Filter und wägt nach dem Auswaschen mit 50 procentigem Alkohol die Molybdänsäure entweder direct, oder besser, man löst sie in 50 *cc* Normalammoniak und titrirt mit Normalschwefelsäure zurück. Die Differenz berechnet man auf Molybdänsäure. Auf diese Weise findet man die leicht nutzbare Molybdänsäure, während die Gangart, das Eisenoxyd, sowie die schwer zu verarbeitenden molybdänsauren Metalloxyde zurückbleiben.

Hannover, im Februar 1898.

Eine einfache, sehr empfindliche Probe zum Nachweis von Brom im Harn.

Von

Dr. Adolf Jolles in Wien.

(Aus dem chemisch-mikroskopischen Institute von Dr. Max und Dr. Adolf Jolles in Wien.)

Der Nachweis von Brom im Harn hat für den Arzt hauptsächlich dann ein Interesse, wenn es sich darum handelt, die Diagnose des Bromexanthems schnell zu sichern, ferner bei Säuglingen, die einen Ausschlag dadurch bekommen haben, dass die Mutter oder die Amme Brom genommen hat, ferner in Fällen, wo die Anamnese keinen Aufschluss gibt oder endlich in anderen Fällen, wo nach Darreichung von Bromkalium, Bromoform etc. der Uebergang des Broms in den Harn von Interesse ist. Der gebräuchliche Nachweis geschieht bekanntlich in der Weise, dass man grössere Mengen Harn ($^1/_2$—1 Liter), den man mit Aetznatron oder kohlensaurem Natron eingedampft hat, verkohlt, die Kohle mit Wasser auszieht, in dem farblosen Filtrat das vorhandene Brom durch Chlorwasser in Freiheit setzt und mit Chloroform oder Aether ausschüttelt, Gelbfärbung des letzteren zeigt Brom an. Nur in solchen Fällen, wo der Harn sehr viel Bromsalze enthält, lassen sich dieselben durch Versetzen des Harnes mit Chlorwasser und Ausschütteln mit Chloroform nachweisen. Aber diese Methode ist absolut nicht einwandsfrei, einerseits weil sich Chloroform beim Schütteln mit Harn häufig in Folge der Aufnahme von Harnfarbstoffen gelblich färbt, andererseits macht das Chlorwasser aus organischen Bromverbindungen das Brom nicht frei. Der sichere Nachweis von Brom im Harn ist somit ziemlich umständlich und zeitraubend. Versuche, die ich nun in der einschlägigen Richtung angestellt habe, lieferten das Ergebniss, dass durch Behandeln des Harnes in saurer Lösung mit Permanganat in der Wärme etwaige im Harn enthaltene Bromverbindungen zerlegt werden unter Abscheidung von Brom, welches als Bromdampf entweicht. Der Nachweis des frei werdenden Broms geschieht nun mittelst p-Dimethylphenylendiamin-Papiers. Die Herstellung des Papiers ist sehr einfach. Man bereitet sich eine Lösung von salzsaurem p-Dimethylphenylendiamin (0,5 *g* in $^1/_2$ Liter Wasser), tränkt Filtrirpapier mit derselben, lässt es trocknen und schneidet es in Streifen. Es ist bekannt, dass p-Dimethylphenylendiamin mit Brom einen rothen Farbstoff von der wahrschein-

lichen Zusammensetzung $NH : C_6 H_4 : N (CH_3)_2 Br$ gibt, der im festen Zustande metallglänzende grüne Flimmer darstellt. Leitet man nun Bromdämpfe über das in obiger Weise dargestellte Reagens-Papier, dann entsteht ein Farbring, der innen violett, an den Rändern durch blau, in grau bis braun übergeht. Wird das Papier angefeuchtet, so tritt die rothviolette Farbe deutlicher hervor. Diese Reaction ist ausserordentlich empfindlich und gestattet noch die Anwesenheit von 0,001 *g* Bromnatrium in 100 *cc* Harn zu erkennen. Die entsprechende Jodreaction unterscheidet sich wesentlich von der Bromreaction, indem sie weit schwächer auftritt und einen ganz anderen Farbenton, nämlich einen gelbbraunen Ring hervorruft, so dass selbst Spuren von Brom neben grösseren Mengen von Jod noch deutlich nachgewiesen werden können. Auch Chlor gibt eine sehr schwache Reaction, welche die Bromreaction gar nicht beeinflusst. Für den speciellen Nachweis von Brom im Harn kommen etwaige im Harn vorhandene Jodverbindungen, wenn sie nicht in sehr grossen Mengen auftreten, fast gar nicht in Betracht, weil bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat und Schwefelsäure auf dem Wasserbade die Jodide zum grossen Theile zu Jodsäure oxydirt werden, und ferner das aus dem Harn entweichende Chlor, selbst bei sehr chlorreichen Harnen, absolut keine Reaction mit dem p-Dimethylphenylendiamin gibt. Die Methode ist somit zum Nachweise von Brom im Harn absolut einwandsfrei und sehr empfindlich und erlaube ich mir die Ausführung der Probe in folgender Weise zu empfehlen:

10 *cc* des Harns werden in einem enghalsigen Kölbchen mit Schwefelsäure angesäuert und Kaliumpermanganat im Ueberschuss (also bis zur Rothfärbung) zugesetzt. In dem Hals des Kölbchens wird ein angefeuchteter Streifen des p-Dimethylphenylendiamin-Papiers angebracht und das Kölbchen auf dem Wasserbade erwärmt. Bei Anwesenheit selbst von Spuren von Brom entsteht auf dem Papiere der charakteristische Farbring.

Ausser dem p-Dimethylphenylendiamin-Papier ist zum Nachweise von Brom im Harn nach obigem Verfahren auch das von Baubigny empfohlene Fluoresceïnpapier [1]) sehr geeignet. Bei Anwesenheit von sehr geringen Brommengen ist noch eine deutliche Rosafärbung des Fluoresceïnpapiers erkennbar.

[1]) Chemiker-Zeitung 1897, S. 963.

Ueber den Nachweis des Pyramidons (Dimethylamidoantipyrins) im Harn.

Von

Dr. Adolf Jolles in Wien.

(Aus dem chemisch-mikroskopischen Laboratorium von Dr. Max und Dr. Adolf Jolles in Wien.)

In einer zur allgemeinen Untersuchung erhaltenen Harnprobe fiel mir die eigenthümliche röthliche Farbe des Harns auf, welche beim Stehen nur wenig nachdunkelte. Im Spectrum gab der Harn keine deutlichen Streifen, vor allem den des Methämoglobins nicht. Mit Eisenchlorid resultirte eine röthlich gelbe Färbung mit einem deutlichen Stich in's Violette. Wurde ein Theil des Harns etwa auf ein Drittel eingedampft, mit Thierkohle entfärbt und filtrirt, so konnte nach Zusatz von Eisenchlorid eine röthlich gelbe Färbung mit einem noch deutlicheren Stich in's Blauviolette constatirt werden. Nach der Ausschüttelung mit Aether in saurer Lösung resultirte keine der bekannten charakteristischen Färbungen.

Die Anwesenheit von Salicylsäure und Salol konnte somit ausgeschlossen werden. Auch Antipyrin und Tolypyrin kommen nicht in Betracht, da die charakteristische Iso-Nitroso-Reaction negativ ausfiel. Wurde ein Theil des Harnes mit einer sehr verdünnten alkoholischen Jodlösung vorsichtig überschichtet, dann trat ein charakteristischer violettrother Ring auf, der allmählich in einen scharfen rothbraunen Ring überging.

Nachdem von den zahlreichen Arzneimitteln, die durch den Organismus theils verändert, theils unverändert in den Harn übergehen, keines bekannt ist, welches diese charakteristische Reaction mit alkoholischer Jodlösung liefert, habe ich bezüglich eines etwaigen gebrauchten Arzneimittels bei dem Ueberreicher der Harnprobe nachgefragt und erfahren, dass derselbe Pyramidon in den letzten Tagen eingenommen habe. Bekanntlich ist das Pyramidon ein Antipyrinderivat, welches entsteht wenn man im Pyrazolonkerne des Antipyrinmolecüls das am vierten Atome (einem Kohlenstoffatome) haftende Wasserstoff-Atom durch die Dimethylamido-Gruppe $N\begin{smallmatrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_3\end{smallmatrix}$ ersetzt. Das Pyramidon oder richtiger »Dimethylamidophenyldimethyl-pyrazolon« wurde von Filehne und Spiro als Ersatzmittel des Antipyrins dargestellt und empfohlen.[1])

[1]) Ueber das Pyramidon, ein Antipyrinderivat von Wilhelm Filehne, Berliner klin. Wochenschrift 1896, Nr. 48.

Von den charakteristischen Reactionen des Pyramidons erwähnt Filehne nur die Blauviolettfärbung mit Eisenchlorid, die aber im Vergleich zu der analogen Rothfärbung des Antipyrins bald verschwindet, sowie die ebenfalls schnell abblassende und verschwindende Violettfärbung mit Nitrit und Schwefelsäure. Ich habe mit einer von den Höchster Farbwerken bezogenen Probe einige weitere Reactionen durchgeführt, die Folgendes ergeben haben: Ausser durch Eisenchlorid, Nitrate und Nitrite wird das Pyramidon auch durch die Halogene oxydirt, wobei eine blauviolette Färbung resultirt. Die durch alkoholische Bromlösung hervorgerufene Blaufärbung blasst sehr bald ab und verschwindet, während die durch alkoholische Jodlösung erhaltene Blaufärbung nach einiger Zeit in eine Rothfärbung übergeht. Mit Wasserstoffsuperoxyd erhält man erst beim Erwärmen eine Blaufärbung, während Permanganat in saurer Lösung zu heftig oxydirend wirkt, indem eine farblose Verbindung resultirt, welche mit den Halogenen keine Reaction mehr gibt. Schwächere Oxydationsmittel, wie Arsensäure und alkalische Kupferlösung, geben keine Blaufärbung. Die Reaction des Pyramidons mit den Halogenen, Eisenchlorid etc. ist hauptsächlich auf die Dimethylamido-Gruppe, welche bekanntlich häufig gegenüber oxydirenden Agentien sehr reactionsfähig ist, zurückzuführen. So gibt zum Beispiel Dimethylparaphenylendiamin ebenfalls mit Oxydationsmitteln, wie mit den Halogenen etc., charakteristische intensive Färbungen.

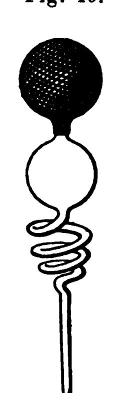
Um die Reactionen im Harn controliren zu können, habe ich Pyramidon eingenommen, und zwar pro Tag zweimal 0,2 *g*. Der Harn gab mit Eisenchlorid eine deutliche Reaction, jedoch nicht so charakteristisch wie Pyramidon in wässriger Lösung. Es resultirte nämlich eine braunrothe Farbe mit einem Stich in's Violette. Auch die übrigen Oxydationsmittel, die verdünnte alkoholische Jod-Lösung ausgenommen, ergaben keine charakteristischen Reactionen im Harn. Hingegen resultirte beim Ueberschichten des Harns mit einer sehr verdünnten alkoholischen Jodlösung (eine 10procentige alkoholische Jodlösung wird auf das 10fache mit Wasser verdünnt) ein scharfer violettrother Ring, der nach einigem Stehen in's Rothbraune überging. Diese Reaction ist charakteristisch und daher für den Nachweis des Pyramidons im Harn zu empfehlen.

Kühlpipette.

Von

Friedrichs.

Fig. 19.



Die Kühlpipette, Figur 19, soll eine beschleunigte Abkühlung von heissen Flüssigkeiten ermöglichen, und zwar durch Einsaugen und Ausstossen derselben mit Hülfe der Kautschukbirne.

Die Pipette wird zum Beispiel da gute Dienste leisten, wo es sich darum handelt, heisse Lösungen schnell von einem Gefäss in das Andere oder in den Filtrirapparat zu bringen, ohne ein Platzen der Glastheile befürchten zu müssen.

Auch dürfte der kleine Apparat dann von Nutzen sein, wenn Proben einer heissen Flüssigkeit behufs weiterer Untersuchung entnommen werden sollen.

Die Pipette wird angefertigt von Greiner und Friedrichs, Stützerbach.

Entgegnung auf K. B. Lehmann's Bemerkung zu meiner Abhandlung über ein neues Verfahren zur Bestimmung des Traubenzuckers etc.

Von

Professor Dr. E. Riegler.

Im fünften Hefte des laufenden Jahrganges dieser Zeitschrift Seite 311 finde ich einen Aufsatz von Professor Lehmann »Bemerkung zu der Arbeit von Professor Dr. E. Riegler etc.«

Aus diesem folgt, dass meine Arbeit 10 Monate nach der Publication Professor Lehmann's erschienen wäre.

Abgesehen davon, dass meine Arbeit schon am 13. April 1897 (wie die Redaction selbst anmerkt) zur Publication eingelaufen ist, habe ich die Methode, die Zuckerbestimmung in der Weise auszuführen, dass man die Menge des ausgeschiedenen Kupferoxyduls nach dem Kochen mit Fehling'scher Lösung durch Titriren mit Jodkalium nach de Haën ermittelt, schon in einer Arbeit, welche in den Wiener medicinischen Blättern 1895 Nr. 22 erschienen ist, vorgeschlagen.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Schranz.

Die Anwendung saurer Lösungen von arseniger Säure in der Maassanalyse empfiehlt M. Bialobrzcski[1]) auf Grund eingehender Untersuchungen. Man kann die arsenige Säure entweder in essigsaurem Natron, essigsaurem Ammon oder Chlorammonium lösen. Letzteres löst jedoch die arsenige Säure nur langsam und in geringer Menge. Der Verfasser löste 7 *g* reinste arsenige Säure und circa 70 *g* Ammoniumacetat durch Kochen in 300 *cc* Wasser und füllte nach dem Erkalten auf 1000 *cc* auf. — Die so bereitete Lösung hält sich lange Zeit unverändert. Die arsenige Säure selbst kann durch Jod auch dann bestimmt werden, wenn man bei Gegenwart grösserer oder geringerer Mengen Essigsäure arbeitet, nur empfiehlt es sich, zur Beschleunigung der Reaction, die arsenige Säure vorher auf 70° zu erhitzen. Vergleichende Versuche durch Titration in alkalischer Lösung gaben gute Uebereinstimmung.

Die Bestimmung des activen Chlors im Chlorkalk lässt sich ebenfalls leicht ausführen. Man löst 20 *g* Chlorkalk unter Zerreiben im Porzellanmörser und bringt schliesslich in einen Literkolben. Von der Lösung werden 10 *cc* mit 25 *cc* der arsenigen Säure-Lösung versetzt, einige Tropfen Stärkelösung zugefügt, mit Essigsäure angesäuert und auf 60° erhitzt, worauf man mit Jod zurücktitrirt.

Zur Bestimmung chlorsaurer Salze versetzt man eine abgewogene Menge Salz nach dem Lösen mit 20 *cc* der Lösung von arseniger Säure und so viel Salzsäure, dass nach dem Freiwerden aller Essigsäure ein kleiner Ueberschuss an Salzsäure bleibt, worauf man mit Ammoniak neutralisirt, wieder essigsauer macht, Stärkelösung zufügt, einige Zeit auf 100° erhitzt und schliesslich mit Jodlösung zu Ende titrirt.[2])

---

[1]) Pharm. Zeitschrift f. Russland **35**, 785.

[2]) Da Chlorkalk auch Chlorate enthält, so wird man bei der Analyse desselben vielleicht höhere Werthe finden als bei der gebräuchlichen Titration mit alkalischer Lösung von arseniger Säure; die Methode könnte sich aber in Verbindung mit der letzteren zur Bestimmung von Chloraten neben unterchlorigsauren Salzen eignen. Hierfür würde vorauszusetzen sein, dass die Chlorate nur in salzsaurer und nicht in essigsaurer Lösung auf die arsenige Säure wirken.

W. S.

Die Bestimmung des activen Sauerstoffs in Manganoxyden gestaltet sich ganz ähnlich wie die vorhergehende Bestimmung, man setzt jedoch so viel Salzsäure zu, dass sich beim Erwärmen alles Oxyd löst. Die Reaction verläuft nach folgenden Gleichungen:

$$2 Mn_2 O_3 + 8 HCl + As_2 O_3 = 4 MnCl_2 + 4 H_2 O + As_2 O_5.$$

$$2 MnO_2 + 4 HCl + As_2O_3 = 2 MnCl_2 + 2 H_2O + As_2O_5.$$

Die Methode ist vielleicht sehr gut verwendbar und durch eine schnelle Ausführung ausgezeichnet.

Chromsäure und chromsaure Salze werden in saurer Lösung von arseniger Säure schon in der Kälte reducirt. Die Bestimmung geschieht wie bei den Methoden 2 und 3. Will man die Reaction in essigsaurer Lösung vornehmen, so ist eine grössere Menge Essigsäure anzuwenden und mindestens eine Viertelstunde lang zu kochen. Nach Abkühlung auf 60^{0} C. kann man mit Jod titriren; eine genügende Verdünnung ist, wegen der grünen Chromsalzlösung, durchaus nöthig.

Auch die Bestimmung des Bleis in Bleisalzen lässt sich in Verbindung mit einer Fällung des Bleis als Chromat mittelst der neuen Methode ausführen. Man füllt nach der Fällung des Bleis durch eine Chromatlösung von bekanntem Gehalt auf ein bestimmtes Volumen und titrirt einen abgehobenen Theil der Lösung.

Die Auflösung der arsenigen Säure in Ammoniumacetat kann noch zu einer ganzen Reihe von ähnlichen Reductionsvorgängen verwendet werden; ausserdem auch als Ersatz für Natriumthiosulfatlösung, doch dürfte sich diese wegen ihrer leichten Bereitungsweise, sowie wegen ihrer Ungiftigkeit wohl kaum verdrängen lassen.

Ueber Quecksilberluftpumpen liegt eine Anzahl von Veröffentlichungen vor.

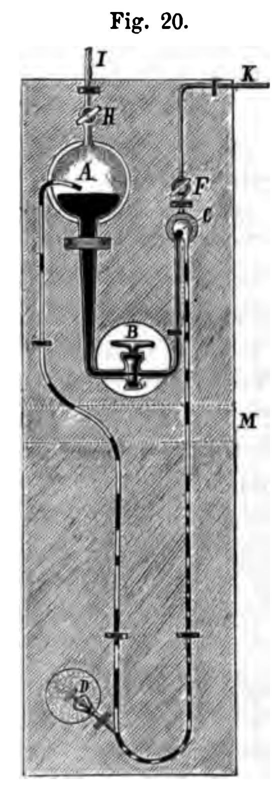
B. B. Boltwood[1]) hat eine auf dem schon von v. Babo[2]) benutzten Princip beruhende, aber in der Form sehr einfache, übersichtliche und in der Construction solide, selbstthätig wirkende Sprengelpumpe angegeben. Dieselbe ist in Fig. 20, S. 446 dargestellt. Der Apparat wirkt in folgender Weise:

Das Rohr I ist durch einen starkwandigen Schlauch mit der Wasserluftpumpe verbunden. Wirkt diese, während die Hähne H und F geöffnet sind und Hahn B geschlossen ist, so wird das bei K anzuschliessende

1) American chemical Journal **19**, 76.

2) Vergl. diese Zeitschrift **19**, 186 (1880).

Fig. 20.



Gefäss theilweise evacuirt. Wenn der Druck auf etwa 40 *mm* gesunken ist, wird Hahn B geöffnet, wodurch das Quecksilber aus A allmählich nach C und von da in das Fallrohr C D gelangt. Nunmehr öffnet man den Lufthahn D und bewirkt dadurch das Aufsteigen des gefallenen Quecksilbers nach A. Es ist vortheilhaft, den Lufthahn mit einem Schlauch und Quetschhahn zu versehen, um die Luft nicht zu stürmisch einzusaugen. Das Rohr D A ist in A abwärts gebogen, um ein Umherschleudern des Quecksilbers innerhalb des Reservoirs zu vermeiden.

Die Pumpe arbeitet nun automatisch weiter, und zwar so, dass innerhalb 10 Minuten eine Verdünnung erhalten wird, welche durch gewöhnliche Manometer nicht mehr gemessen werden kann.

Eine ebenfalls auf dem Sprengel'schen Princip beruhende selbstthätige Quecksilberluftpumpe beschreibt H. Boas[1]). Bei derselben tritt das durch die Fallröhren gegangene Quecksilber in ein mit Schwimmer versehenes Gefäss, welches durch eine Wasserluftpumpe theilweise leer gesaugt werden kann.

Der Schwimmer, der beim Eintritt des Quecksilbers in das ausgepumpte Gefäss gehoben wird, dreht dabei einen Zweiweghahn, schliesst dadurch das Gefäss von der Vorpumpe ab und setzt es mit der äusseren Luft in Verbindung. Diese treibt das Quecksilber in die Höhe, so dass es von Neuem in die Fallröhren gelangen kann, der Schwimmer sinkt und öffnet die Verbindung mit der Vorpumpe wieder.

Die eigentliche Pumpe unterscheidet sich von den üblichen Formen dadurch, dass 8 Fallröhren und 8 Speiseröhren vorhanden sind; letztere sind sämmtlich von einem als Quecksilberreservoir dienenden, inneren Cylinder umgeben, welcher mit der Vorpumpe communicirt, während erstere sternförmig an ein gemeinsames oberes Gefäss angeschmolzen sind, das

1) Zeitschrift f. Instrumentenkunde **16**, 146.

mit dem Recipienten in Verbindung steht. Sie umgeben das die Speiseröhren umhüllende Quecksilberreservoir und sind von einem die ganze übrige Pumpe umschliessenden Cylinder umhüllt, an dessen Boden sich das Quecksilber sammelt, um in das oben erwähnte Hebegefäss abzufliessen. Hinsichtlich der Einzelheiten verweise ich auf das Original.

Ebenso kann ich auf eine kritische Abhandlung von Georg W. A. Kahlbaum[1]), über die Zoth'sche Modification seiner Luftpumpe[2]) hier nur hinweisen.

A. Raps[3]) hat die von ihm construirte, ursprünglich für die Zwecke der Glühlampenherstellung bestimmte Luftpumpe[4]) auch für Laboratoriumszwecke benutzbar gemacht und sie dementsprechend kleiner gebaut.

Ferner verwendet Raps anstatt Druckluft, Luft von atmosphärischer Dichte zum Heben des Quecksilbers. Die Luft befindet sich in einem Gefäss von bestimmter Grösse, so dass ein Emporschleudern des Quecksilbers nach den capillaren Theilen der Pumpe ausgeschlossen ist; trotzdem ist das Arbeiten der Pumpe ein beschleunigtes. Als Saugpumpe wird ein guter Körting'scher Apparat benutzt.

F. Neesen[5]) beschreibt eine selbstthätige Kolbenquecksilberluftpumpe[6]), bei der er die gleiche Ventileinrichtung benutzt, welche auch an seiner Tropfenpumpe[7]) verwendet ist. Ich muss mich mit dem Hinweis auf das Original begnügen.

Ein Vergleich seiner beiden Constructionen führte Neesen zu dem Ergebniss, dass für sehr starke Verdünnungen die Tropfenpumpe den Vorzug verdient, dass aber bis zu 0,1 *mm* Druck die sogenannte Kolbenpumpe etwas rascher wirkt.

---

1) Zeitschrift f. Instrumentenkunde **16**, 151.

2) Vergl. diese Zeitschrift **35**, 681 (1896).

3) Zeitschrift f. Instrumentenkunde **15**, 146.

4) Vergl. diese Zeitschrift **30**, 321 (1891) (dort ist die Raps'sche Pumpe von Stuhl beschrieben) und **33**, 59 (1894).

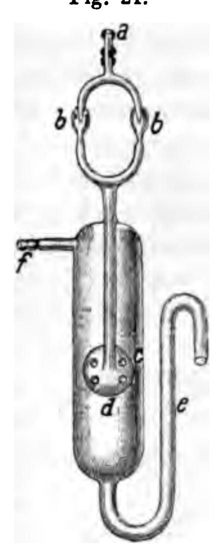
5) Zeitschrift f. Instrumentenkunde **15**, 273 und Annalen der Physik u. Chemie [N. F.] **55**, 732.

6) Unter Kolbenquecksilberluftpumpen versteht der Verfasser solche, bei denen ein grösserer Raum, gewissermaassen als Luftpumpenstiefel wirkend, abwechselnd mit Quecksilber gefüllt und dann wieder entleert wird (also zum Beispiel die Geissler'sche Quecksilberluftpumpe).

7) Vergl. diese Zeitschrift **34**, 445 (1895).

Das Wasserstrahlgebläse von Max Stuhl[1]) hat der Verfasser mit einer zweiten Düse zum Saugen versehen [2]) und dadurch erreicht, dass an zwei Stellen gesaugt und eine grössere Luftmenge in den Glaspumpenkörper gebracht wird. Die Wirksamkeit ist durch diese Modification bedeutend erhöht. Die Vorrichtung eignet sich zum Glühen von Niederschlägen, Veraschen von Filtern etc.

Fig. 21.



Gleichzeitig beschreibt Stuhl eine noch wirksamere Form zur Erzeugung stark gepresster Luft als Ersatz für einen Blasebalg. In Fig. 21 ist der Apparat dargestellt. Das oben befindliche verzweigte Rohr a hat zwei Sauginjectoren b, die im Pumpenkörper wieder in ein Rohr einmünden. Aus dem heberförmig gebogenen Rohre e fliesst das Wasser ab, der Zufluss desselben kann leicht so regulirt werden, dass eine vollkommene Trennung der mitgerissenen Luft vom Wasser erreicht wird.

Eine Vorrichtung zur Aufbewahrung von an der Luft veränderlichen Maassflüssigkeiten hat J. C. Chorley [3]) angegeben. Eine grosse Standflasche ist mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen. Durch die eine Bohrung geht ein Heberrohr bis auf den Boden der Standflasche. Der längere, äussere Schenkel dieses Hebers endigt an einem Zweiweghahn, welcher sich am unteren Ende einer Ueberlaufpipette befindet. Durch Drehen des Hahnes kann man die Pipette sich füllen und durch eine andere Drehung das jedesmal gleiche Volumen Maassflüssigkeit aus ihr ausfliessen lassen.

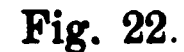
In die zweite Bohrung des Korks der Standflasche ist das Ausgangsrohr einer Waschflasche eingefügt. Die das obere Ende der Ueberlaufpipette umgebende Kugel ist durch zwei weitere Kugeln von der äusseren Luft abgeschlossen.

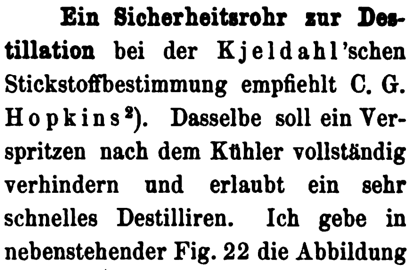
Diese Kugeln und die Waschflasche werden mit Kalilauge gefüllt, wenn die Maassflüssigkeit vor der Einwirkung der Kohlensäure geschützt

---

1) Vergl. diese Zeitschrift **31**, 66 (1892).
2) Chemiker-Zeitung **20**, 986; vom Verfasser eingesandt.
3) The Analyst **20**. 15.

werden soll. Wird die Maassflüssigkeit von dem Sauerstoff der Luft verändert, so muss man eine Sauerstoff absorbirende Füllung wählen[1]).


Fig. 22.



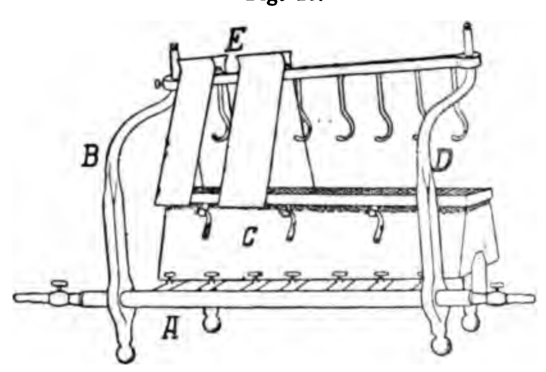
Ein Sicherheitsrohr zur Destillation bei der Kjeldahl'schen Stickstoffbestimmung empfiehlt C. G. Hopkins[2]). Dasselbe soll ein Verspritzen nach dem Kühler vollständig verhindern und erlaubt ein sehr schnelles Destilliren. Ich gebe in nebenstehender Fig. 22 die Abbildung desselben wieder, aus der die Construction ohne Erklärung ersichtlich ist.

Verschiedene Laboratoriums - Apparate beschreibt A. Gawalowski.

Eine neue Form von Verbrennungsöfen[3]) ist in Fig. 23 abgebildet. Der Ofen soll eine gleichmässige Flamme erzeugen, die nicht zurückschlägt, ruhig brennt und auch genügend hohe Wärme entwickelt.

Das Rohrsystem A dient zur Gaszuführung und bildet mit den Eisentheilen B und D zugleich Gestell und Träger.

Fig. 23.



---

1) Vergl. R. Fresenius, diese Zeitschrift **2**, 58; sicherer ist jedoch in diesem Falle die Vorrichtung, welche R. Fresenius in seiner Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse 6. Auflage, Band I, Seite 291, angegeben hat.

2) The Journal of the Americ. chemical Society **18**, 227.

3) Centralblatt f. Nahrungs- u. Genussmittel-Chemie sowie Hygiene **2**, 330; vom Verfasser eingesandt.

Das Gas strömt durch zwei gabelförmig angeordnete Ausströmungsöffnungen unter den eisernen Blechkasten C und verbrennt, mit Luft gemengt, über den doppelten Drahtnetzen mit ruhiger, nicht russender Flamme. Die Schirme E sind aus Eisen- und Thonplatten gefertigt.

Ein Gasentwickler kleineren Maassstabes[1]) für qualitative und quantitative mikrochemische Arbeiten besteht aus einem ungleichschenkligen U-Rohr, dessen kürzerer Theil etwa $^2/_3$ so hoch als der andere und in halber Höhe so eingeschnürt ist, dass man einen Wattebausch darauf legen kann. Die feste Substanz kommt dann auf diesen zu liegen und wird — wohl um eine mechanische Verunreinigung des Gases zu vermeiden — mit einem zweiten Wattebausch belegt. Die Oeffnung verschliesst ein Stopfen mit Kugelrohr, welches mit Watte oder einer Wasser entziehenden Masse gefüllt ist, das Kugelrohr ist seinerseits wieder durch einen Stopfen mit rechtwinklig gebogenem Rohr, Schlauch und Schraubenquetschhahn verschlossen. In den längeren Schenkel kommt die Zersetzungsflüssigkeit.

Einen einfachen elektrolytischen Apparat zur Bestimmung kleiner Mengen Kupfer beschreibt Gawalowski[2]) ebenfalls. Der Apparat besteht aus einer möglichst flachen Platinschale, die auf einer Glasplatte, beziehungsweise auf einer starken, gleichzeitig den Contact vermittelnden Drahtschlinge ruht. Letztere kann jedoch auch durch eine Metallplatte, zum Beispiel Nickel, ersetzt sein.

Als zweite Elektrode benutzt Gawalowski einen, an einer Drahtschlinge frei schwebenden Zinkstab; die Schlinge kann natürlich auch durch ein kleines, feststehendes Gestell aus Metall vertreten sein.

Da bei der Elektrolyse je nach der Spannung des Stromes eine mehr oder weniger starke Gasentwicklung auftritt, und dadurch Verluste an Substanz bedingt werden, so ist bei dem Gawalowski'schen Apparat die Platinschale mit einem umgestülpten Trichter bedeckt, durch dessen Rohr der Zinkstab hindurchgeht.

Auf Gift- und Sicherheitsheber, welche der Autor[3]) angibt, und die mit Hülfe von Kautschukbirnen angesaugt werden, kann ich hier nur hinweisen.

---

[1]) Centralblatt f. Nahrungs- u. Genussmittel-Chemie sowie Hygiene 2, 373; vom Verfasser eingesandt.

[2]) Centralblatt f. Nahrungs- u. Genussmittel-Chemie sowie Hygiene 2, 343; vom Verfasser eingesandt.

[3]) Ebenda 2, 293; vom Verfasser eingesandt.

Zum Auswaschen von Niederschlägen mit heissem Wasser bedient sich Frank F. Jewett[1]) eines Kolbens mit spritzflaschenartiger Einrichtung. Das Blaserohr ist mit Kautschukschlauch und Quetschhahn versehen; das Spritzrohr ist oben nicht im spitzen Winkel, sondern nur rechtwinklig umgebogen. Ueber dasselbe ist dann ein längeres Stück Kautschukschlauch gezogen, dessen anderes Ende eine Auslaufspitze enthält. In dem Kolben wird bei geöffnetem Quetschhahn das Wasser zum gelinden Sieden erhitzt. Will man heisses Wasser ausspritzen, so schliesst man den Quetschhahn und bringt, ohne den Kochkolben von seinem Platze zu entfernen, die Ausflussspitze über den betreffenden Trichter.

Will man eine zu rasche Entleerung des Kochkolbens vermeiden, so kann man durch eine dritte Bohrung des Korks ein Rohr fast so tief wie das untere Ende des Spritzrohres eintauchen lassen, und dieses dritte Rohr durch den Stopfen eines umgekehrten, mit Wasser gefüllten Kolbens, der in einem Stativring hängt, eben hindurchführen. Der Stopfen dieses umgekehrten Kolbens trägt in einer zweiten Bohrung ein rechtwinklig gebogenes Rohr, welches bis fast an den Boden des Kolbens reicht. In dem Maasse, in welchem aus dem unteren Kolben Wasser ausfliesst, kann aus dem oberen neues nachfliessen.

IV. Specielle analytische Methoden.

2. Auf Pharmacie bezügliche.

Von

H. Mühe.

Ueber die Untersuchung von Balsamen und Harzen. Im Anschluss an den Bericht über diesen Gegenstand im Heft 4 dieses Bandes[2]) theile ich im Folgenden weiter eine Reihe von Angaben über einzelne Harze und Balsame mit.

Terebinthina laricina. H. Beckurts und W. Brüche[3]) haben sieben Handelssorten des genannten Terpentins unter Berücksichtigung des specifischen Gewichtes, der Säure-, Ester-, Verseifungs- und Jodzahl untersucht.

---

1) The Journal of the Americ. chemical Society **17**, 515.

2) Diese Zeitschrift **37**, 260 (1898).

3) Archiv der Pharmacie **230**, 83.

E. Dieterich[1]) und K. Dieterich[2]) theilen neben den auf Terebinthina laricina bezüglichen auch noch Zahlen über Terebinthina communis mit, wobei Angaben über die specifischen Gewichte nicht gemacht werden; K. Dieterich hat keine Bestimmungen der Jodzahl in den genannten Drogen ausgeführt. Die Grenzwerthe, welche die genannten Forscher erhalten haben, sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Name der Droge	Beckurts u. Brüche					E. Dieterich				K. Dieterich		
	Spec. Gewicht bei 15° C.	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl
Terebinthina communis	—	—	—	—	—	104,72 bis 140,93	2.80 bis 9,80	108,99 bis 149,33	179,32 bis 212,42	107,69 bis 113,36	7,82 bis 20,39	115,51 bis 133,65
Terebinthina laricina	1,060 bis 1,190	76 bis 101	0 bis 6	81 bis 101	137,0 bis 149,0	65,56 bis 73.27	35,41 bis 53,25	108,27 bis 122 31	128,91 bis 203,72	66,39 bis 68,85	50.03 bis 53.21	118,61 bis 120,41

Styrax. H. Beckurts und W. Brüche[3]) haben sechs rohe Styraxsorten, die noch keiner reinigenden Manipulation unterworfen gewesen waren, untersucht.

Das specifische Gewicht schwankt von 1,113 bis 1,121 bei 15° C.

Die Löslichkeit im gleichen Volumen Alkohol beträgt 61 bis 72%; die Säurezahlen lagen zwischen 68 und 93, die Esterzahlen zwischen 112 bis 153, die Verseifungszahlen zwischen 180 bis 222, die Jodzahlen zwischen 49 und 60.

E. Dieterich[4]) erhielt bei seinen zahlreichen Analysen folgende Grenzwerthe für Styrax crudus: Säurezahl 37,19 bis 96,65; Esterzahl 74,60 bis 168,0; Verseifungszahl 134,60 bis 249,40; Jodzahl 76,20 bis 86,61.

---

1) Erstes Decennium der Helfenberger Annalen 1897, S. 17 und 18.
2) Helfenberger Annalen 1896, S. 102.
3) Archiv der Pharmacie **230**, 84.
4) l. c. 17.

K. Dieterich[1]) ermittelte für dieselbe Droge folgende Grenzzahlen:

Verlust bei 100° C. 19,43 bis 24,05 %; Asche 0,35 bis 0,71 %; in Alkohol löslich 73,87 bis 77,43 %; in Alkohol unlöslich 3,36 bis 4,23 %; Säurezahl 57,51 bis 59,41. Der Verfasser hält die Methode die Säurezahlen für Styrax zu bestimmen für sehr verbesserungsbedürftig; der Umschlag ist bei allen Titrationen schwer zu erkennen und die Herstellung eines alkohollöslichen Antheils unzulässig, weil beim Erhitzen Veränderungen im Säuregehalt auftreten und ein Verlust im Gehalt der Rohdroge an flüchtigen Stoffen entsteht. K. Dieterich stellt deshalb die Veröffentlichung einer Methode in Aussicht, welche sowohl gestattet, die flüchtigen Stoffe zu bestimmen, als auch erlaubt die Droge unverändert und ungereinigt zu verwenden.

Ueber den Nachweis von Vanillin in Harzen berichtet K. Dieterich[2]) in einer ausführlichen Abhandlung. Bezüglich der Bildung des Vanillins in der Vanille und den Harzen bemerkt der Verfasser, dass es nicht in den Pflanzen vorgebildet ist, sondern erst durch Fermentation als intermediäres Product entsteht.

Der allgemeine Nachweis von Vanilin, wie ihn Tiemann und Harmann, später E. Schmidt, Lüdy und Trog anwandten, besteht bekanntlich darin, dass der Aldehyd als Additionsproduct mit saurem schwefligsaurem Natron isolirt und dann zersetzt wird. Diese Methode hat den Nachtheil, dass sehr viel Harz im Vanillin bleibt und bei dem Erhitzen der das Vanillin gebunden enthaltenden Sulfitlauge zur Vertreibung der schwefligen Säure erhebliche Mengen des leicht flüchtigen Vanillins verloren werden, so dass immer nur eine sehr geringe Ausbeute erhalten wird, und eine quantitative Bestimmung nach dieser Methode unmöglich ist.

Eine auf Anregung von Wörner[3]) versuchte Methode, die Form des Schwefelderivates des Vanillins zur quantitativen Bestimmung zu benutzen, lieferte dem Verfasser negative Resultate, da hierbei nur harzige Ausscheidungen resultirten, aus denen reines Vanillin nicht isolirt werden konnte.

Zum qualitativen und quantitativen Nachweis des Vanillins benutzt Dieterich die schöne Farbenreaction des Aldehyds mit Pyrogallol

---

1) Helfenberger Annalen 1896, S. 103.
2) Daselbst 1896, S. 47.
3) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **29**, 143.



und Salzsäure. Zur Ausführung des Versuches werden 100 *g* des zu prüfenden Harzes mit 200 *cc* einer Mischung aus gleichen Theilen officineller Salzsäure und Wasser im Dampfbade erwärmt und noch heiss über ein mit frisch ausgeglühter Kohle beschicktes Filter filtrirt. Nach Wiederholung der Operation in der gleichen Weise bringt man das Filtrat nach dem Ablaufen des Filters mit Salzsäure [1]) auf 400 *cc* und spült das Filter mit etwas Wasser nach. Die Flüssigkeit wird nun mit Alkohol auf 500 *cc* gebracht und 1 *g* Pyrogallol hinzugefügt. Erwärmt man diese farblose Mischung in einem offenen Kolben auf dem Dampfbade, so tritt nach Verlauf von etwa einer Stunde Rothfärbung auf, die je nach dem Gehalte an Vanillin an Intensität zunimmt. Auf dieselbe Weise bereitet man sich Vergleichsflüssigkeiten, indem man gewogene Mengen Vanillin in 400 *cc* obiger Salzsäurelösung löst und 100 *cc* Alkohol zufügt, in welchen 1 *g* Pyrogallol gelöst ist.

Diese Vergleichsflüssigkeiten werden im Dampfbade gleichfalls im offenen Kolben erwärmt, bis die höchste Farbenintensität eingetreten ist. Bei der grossen Verdünnung dauert der Eintritt der Färbung ein bis zwei Stunden [2]). Man bringt nun die zu untersuchende Flüssigkeit und die Vergleichsflüssigkeit in möglichst hohe (unter einander völlig gleiche) Cylinder und stellt die Vergleiche in möglichst dünner Schicht und vor einem Bogen weissen Papiers an. Hat man die entsprechende Vergleichslösung gefunden, so entspricht ihr Gehalt an Vanillin direct Procenten, da 100 *g* der Droge verwendet wurden. Dieterich fand nach dieser Methode im Perubalsam 0,275 %, im Styrax 0,15 % und in der Benzoë 0,30 % Vanillin.

Diese colorimetrische Methode gibt nach den Erfahrungen des Verfassers etwas zu hohe Werthe, da die salzsauren Auszüge trotz der Filtration über Kohle etwas Extractivstoff enthalten und — wenn auch nur gering — gelblich gefärbt erscheinen. Diese Farbe wird dann beim Vergleichen mit den Vanillinlösungen bekannten Gehaltes mit als vom Vanillin und Pyrogallol stammend in Rechnung gezogen.

Benzoë. Unter den Benzoësorten ist die Siam-Benzoë am meisten geschätzt und wird vom deutschen Arzneibuch zur Bereitung pharmaceutischer Präparate vorgeschrieben. Die Angaben, welche das deutsche

---

1) Ueber die Concentration der Salzsäure liegt keine Angabe vor.

2) Es ist nöthig, sowohl die zu analysirende Flüssigkeit als auch die Vergleichslösungen einige Stunden im Dampfbade zu lassen, damit der höchste Grad der Rothfärbung eintritt.

Arzneibuch über die Prüfung der Droge macht, bedürfen sehr der Ergänzung, da sie sich nur auf gutes Aussehen, Löslichkeit in fünf Theilen Weingeist und einige Identitätsreactionen erstrecken. Beckurts und Brüche[1]) haben 5 Sorten von Siam-Benzoë, 5 Sumatra- und eine Palambang-Benzoë einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Zur Werthbestimmung einer Benzoë empfehlen die Verfasser die Bestimmung des specifischen Gewichtes, des in Weingeist unlöslichen Antheils, der Asche, der Säure-, Ester-, Verseifungs- und Jodzahl; schliesslich den Nachweis von Zimmtsäure. Die von den Verfassern erhaltenen Grenzzahlen sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Handelssorte	Specifisches Gewicht bei 15° C.	Aschenbestandtheile in Procenten	In Spiritus unlösliche Antheile in Procenten	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl	Jodzahl
Siambenzoë 5 Sorten	1,150 bis 1,171	0,05 bis 1,04	2,1 bis 5,0	119 bis 167	39 bis 60	172 bis 211	65 bis 90
Sumatrabenzoë 5 Sorten	1,120 bis 1,154	0,15 bis 0,60	6,0 bis 8,0	97 bis 132	48 bis 65	160 bis 188	55 bis 60
Palambang-benzoë 1 Sorte	1,131	2,38	9,0	97	71	168	—

Zur Bestimmung der Säure-, Ester- und Verseifungszahlen wurde das Harz im Extractionsapparate mit Weingeist ausgezogen, die alkoholische Lösung zur Trockne verdampft, hierauf wieder in Weingeist gelöst und diese Lösung zur Bestimmung der genannten Zahlen benutzt. Der Nachweis von Zimmtsäure wurde so ausgeführt, dass eine Messerspitze des gepulverten Harzes mit etwas Wasser und Soda erhitzt, filtrirt und das Filtrat mit Kaliumpermanganat erwärmt wurde. Der Zimmtsäurenachweis kann in den allermeisten Fällen dazu dienen die Siambenzoë von anderen Benzoësorten schnell zu unterscheiden, denn Siambenzoë enthält niemals Zimmtsäure; zu berücksichtigen ist hierbei jedoch, dass Beckurts und Brüche unter 5 Sorten Sumatra-Benzoë eine fanden die frei von Zimmtsäure war, während die vier übrigen, wie auch die Palambang-Benzoë Zimmtsäure enthielten.

[1]) l. c.

E. Dieterich[1]) erhielt bei der Untersuchung von Siam- und Sumatra-Benzoë folgende Grenzzahlen:

	Siam-	Sumatra-Benzoë
Säurezahl	140,00	93,76—186,60
Esterzahl	35,00	29,40—170,80
Verseifungszahl	175,00	160,64—265,05
Jodzahl	106,95—132,11	82,50—103,43

K. Dieterich[2]) hat für Sumatra-Benzoë folgende Grenzzahlen ermittelt:

In Weingeist von 90 % unlöslich	7,56— 9,76 %
Säurezahl	123,20—131,92
Esterzahl	70,90— 74,90
Verseifungszahl	198,10—207,62.

Ueber das Dammarharz liegt eine eingehende Abhandlung von G. Glimmann[3]) vor, aus der ich hier jedoch nur die vom Verfasser ermittelte procentische Zusammensetzung des Harzes mittheilen kann; betreffs der Einzelheiten der Untersuchung muss ich auf das Original verweisen. Das Harz setzt sich aus folgenden Einzelbestandtheilen zusammen:

Dammarolsäure ($C_{56} H_{80} O_8$)	= 23,0 %
Wasser	= 2,5 »
Asche	= 3,5 »
Unreinigkeiten	= 8,0 »
α-Dammar-Resen, alkohollöslich	= 40,0 »
β-Dammar-Resen, alkoholunlöslich, löslich in Chloroform . .	= 22,5 «
Verlust (äther. Oel, Bitterstoff)	= 0,5 «
	100,0.

Ueber den Nachweis von Kolophonium im Dammarharz hat Ed. Hirschsohn[4]) Versuche angestellt, aus denen hervorgeht, dass sich mittelst der Bestimmung der Säurezahl Verfälschungen des Harzes durch Kolophonium nicht mit Sicherheit nachweisen lassen.

Der Verfasser benutzt deshalb das Verhalten von Ammoniak gegen das gepulverte Harz. Kolophonium wird durch wässerige Ammoniak-

1) Erstes Decennium der Helfenberger Annalen 1897, S. 15.

2) Helfenberger Annalen 1896, S. 99.

3) Archiv d. Pharmacie **234**, 585.

4) Pharm. Zeitschr. f. Russland **31**, 609.

flüssigkeit ziemlich leicht aufgenommen, indem es eine opalisirende Lösung gibt, aus welcher das Harz mit einer Säure gefällt werden kann; gepulvertes Dammarharz gibt mit Ammoniak-Flüssigkeit geschüttelt einen gelblichen oder röthlichen Auszug, der beim Uebersättigen mit Säure entweder keine oder nur schwache Opalescenz zeigt.

Zur Ausführung der Versuche übergoss der Verfasser 2 *g* der gepulverten Mischung aus Dammarharz und Kolophonium mit 20 *cc* Ammoniakflüssigkeit (specifisches Gewicht 0,96), schüttelte gut durch, filtrirte nach viertel- oder halbstündigem Stehen die ammoniakalische Lösung durch ein doppeltes Filter und übersättigte das klare oder schwach opalisirende Filtrat mit Essigsäure. Bei einem Gehalt des Dammarharzes von 5 % Kolophonium scheiden sich einige Flocken aus, 10 % Kolophonium liefern schon eine starke Abscheidung, 20 % Kolophonium bewirken, dass die Reactionsflüssigkeit zu einer Gallerte erstarrt und sich nicht filtriren lässt; nach dem besprochenen Verfahren lässt sich somit ein Zusatz von 5 % Kolophonium zum Dammarharz erkennen.

E. Dieterich[1]) erhielt bei der Untersuchung von Dammarharz folgende Grenzzahlen:

Jodzahl	=	89,57—192,36
In Alkohol von 96 % löslich	=	79,10 %
Verlust bei 100° C. . . .	=	0,85 »
Asche	=	0,0 »

Die Säure- und Esterzahlen, nach bekannter Methode ermittelt, waren so sehr von einander abweichend, dass der Verfasser Bestimmungen nicht mehr ausgeführt hat.

K. Dieterich[2]) hebt in einer Studie über Säurezahlen der Harze und Gummiharze hervor, dass nach neueren Forschungen eine grosse Anzahl Harze esterfrei ist und im Wesentlichen einen Gehalt an Harzsäuren (Oxysäuren) zeigt, die neben indifferenten Stoffen, Bitterstoff und ätherischem Oel, den Hauptbestandtheil ausmachen. Diese Harzsäuren[3]) binden bei der Titration das Alkali erst allmählich, so dass nach vollendeter Titration eines solchen Resinolsäureharzes nach längerem Stehen wieder eine Entfärbung eintritt. Da nun bei diesen esterfreien Harzen, namentlich auf kaltem Wege, eine Zersetzung bei der Behand-

---

1) Erstes Decennium der Helfenberger Annalen 1897, S. 35.
2) Helfenberger Annalen 1896, S. 75.
3) Tschirch nennt sie Resinolsäuren.

lung mit Alkali nicht eintreten kann, so hat der Verfasser versucht zur vollständigen Bindung der Säure die Säurezahl durch Rücktitration zu bestimmen.

Der Versuch wird in folgender Weise ausgeführt: Man übergiesst 1 *g* des Harzes mit 50 *cc* Petrolbenzin (specifisches Gewicht 0,700), zur Lösung fügt man 25 *cc* alkoholische Halb-Normal-Kalilauge und 25 *cc* wässerige Halb-Normal-Kalilauge hinzu und lässt 24 Stunden bei Zimmertemperatur ruhig stehen. Alsdann werden je nach den Umständen 500 *cc* Wasser zugefügt oder nicht und mit Halb-Normal-Schwefelsäure unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator zurücktitrirt. Die Anzahl der gebundenen Cubikcentimeter Kalilauge geben mit 28 multiplicirt die Säurezahl. Von esterfreien Harzen hat der Verfasser in der angegebenen Weise Dammar, Kolophonium, Sandarac, Mastix und Guajakharz untersucht. Die Titration bei dem Dammarharz muss ohne Wasserzusatz geschehen, da die Harzseife durch Wasser zerlegt wird. Der Verfasser erhielt bei der Untersuchung von 11 Dammar-Sorten gut übereinstimmende Werthe, die zwischen 18,20 und 30,80 schwanken. Die Säurezahlen beim Dammar scheinen demnach nur zwischen 20 und 30 zu schwanken. Dammarpulver zeigt eine höhere Zahl, 36,40, weil die meisten Harzpulver mehr oder weniger verunreinigt sind. Verfälschungen mit Kolophonium erhöhen die Säurezahl.

Ueber das Guajakharz haben O. Döbner und E. Lücker[1]) eine sehr umfangreiche Arbeit veröffentlicht, aus der ich jedoch bei dem überwiegend theoretischen Interesse, welches die Versuche beanspruchen, nur die Zusammensetzung des Harzes mittheilen kann. Betreffs der Einzelheiten der Untersuchung muss ich auf das Original verweisen.

Das Harz zeigte folgende Zusammensetzung:

In Alkohol löslicher Theil, Extract	Guajakharzsäure	= 11,15 %
	Guajakonsäure	= 50,00 «
	Guajacinsäure (β-Harz)	= 11,75 «
In Alkohol unlöslicher Theil .	Remanenz	= 24,96 «
	hiervon Asche 2,10 %	
	Gummi 9,64 «	
	Verlust	= 2,14 «
		100,00 %

[1]) Archiv d. Pharmacie **234**, 590.

Ed. Hirschsohn[1]) berichtet über die Erkennung von Kolophonium im Guajakharz. Die vierte Auflage der russischen Pharmakopöe schreibt zur Prüfung des Harzes auf Kolophonium vor aus der alkoholischen Lösung des zu prüfenden Guajakharzes das Harz durch Wasser zu fällen und das Ausgeschiedene mit Kalilauge zu schütteln, wobei sich Guajakharz vollkommen löst und eine klare Lösung gibt; bei Gegenwart von Kolophonium ist die Lösung trübe und es scheidet sich die Harzseife des Kolophoniums aus.

Nach den Beobachtungen des Verfassers kann man zur Untersuchung auch das gepulverte Harz direct mit Kalilauge behandeln. Zum Gelingen des Versuches ist es nöthig, eine reine Kalilauge von etwa 15 % zu verwenden; denn durch eine zu starke Kalilauge (z. B. 30 %) wird auch die Kaliverbindung des Guajakharzes abgeschieden, während durch eine zu dünne Lauge (5 %) die Harzseife des Kolophoniums nicht abgeschieden wird; ebenso macht die Gegenwart einer etwas grösseren Menge Natron die Reaction unsicher, da hierbei auch mit einem reinen Guajakharz eine trübe Lösung erhalten wird.

Zum Nachweise des Kolophoniums im Guajakharz verwendet der Verfasser auch eine verdünnte Kupferacetatlösung[2]) (1 *g* Kupferacetat in 1000 *cc* Wasser), die Ausführung des Versuches geschieht in folgender Weise:

Das sehr fein zerriebene Guajakharz wird mit der vier- bis fünffachen Menge Petroläther einigemal gut durchgeschüttelt und das völlig farblose Filtrat[3]) mit einem gleichen Volumen der wässerigen Kupferacetatlösung gut gemischt; es darf keine blaue oder blaugrüne Färbung des Petroläthers eintreten. Auf die angegebene Weise erhielt der Verfasser bei Gegenwart von 10 % Kolophonium im Guajakharz eine schöne grüne Färbung des Petroläthers; um geringere Mengen zu erkennen empfiehlt der Verfasser den Petrolätherauszug zu concentriren.

K. Dieterich[4]) hat bei der Bestimmung der Säurezahl des Guajakharzes beobachtet, dass die stark gefärbte Harzlösung bei der directen Titration einen ungenauen Umschlag gibt und dass ausserdem die Guajakonsäure theilweise als Kalisalz ausfällt, so dass die nach dieser

---

1) Pharm. Zeitschr. f. Russland **34**, 513.

2) Vergl. diese Zeitschrift **36**, 542 (1897).

3) Eine Färbung des Petroläthers würde auf die Gegenwart irgend welcher fremden Harze deuten.

4) Helfenberger Annalen 1896, S. 78.

Methode erhaltenen Zahlen zu niedrig sind. Zur Feststellung der Säurezahl des Guajakharzes verfährt der Verfasser in folgender Weise:

1 *g* Guajakharz übergiesst man mit 25 *cc* alkoholischer und 25 *cc* wässeriger Halb-Normal-Kalilauge und lässt die Mischung 24 Stunden stehen. Man fügt nun 500 *cc* Wasser zu und titrirt unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator mit Halb-Normal-Schwefelsäure zurück. Der Verfasser erhielt nach dieser Methode als Säurezahl 89,60. Kremel[1]) erhielt bei der directen Titration Säurezahlen, die von 23 bis 44 schwanken, die aber augenscheinlich zu niedrig sind.

Ueber das Palmendrachenblut hat K. Dieterich[2]) unter Leitung Tschirch's eine eingehende Untersuchung ausgeführt und dabei folgende Resultate erhalten. Das Palmendrachenblut (von Daemonoropos Draco, Java und Sumatra) enthält ausser pflanzlichen Rückständen sechs Körper, die vom Verfasser isolirt und beschrieben[3]) sind.

1. Dracoalban $C_{20}H_{40}O_4$. Ein weisses indifferentes Harz, welches weder Alkohol-, Ester-, Keton-, Aldehyd-, Säure- noch Laktonnatur zeigte. Tschirch wählte den Namen Dracoalban, weil der Körper sich ähnlich dem aus der Guttapercha isolirten Alban verhielt.[4]) Das Dracoalban fällt aus der ätherischen Lösung des Drachenblutes durch reichlichen Zusatz von Alkohol.
2. Dracoresen $C_{26}H_{44}O_2$. Ein zweites indifferentes Harz, welches dem Panaxresen aus Oppoponax[5]) ähnelt und deshalb von Tschirch als Dracoresen bezeichnet wurde. Auch bei diesem Körper gelang es dem Verfasser nicht Alkoholgruppen, Keton-, Aldehyd-, Säure- oder Esternatur nachzuweisen. Das Dracoresen ist ein gelbliches amorphes Pulver und lässt sich nach Entfernen des Dracoalbans dem Drachenblut durch Petroläther quantitativ entziehen.
3. Rothes Harz (Estergemenge). Die Hauptmenge des Drachenblutes besteht aus rothem Harz. Bei der wässerigen Verseifung ergibt dasselbe Benzoësäure, Dracoresitannol, Acetophenon; bei der alkoholischen Verseifung dagegen kein Acetophenon, aber Essigsäure, Benzoësäure und Dracoresitannol. Es muss auf Grund dieser Resultate und auf Grund quantitativer Bestimmungen auf die

---

1) Helfenberger Annalen 1896, S. 78.
2) Daselbst 1896, S. 53.
3) Betreffs der Einzelheiten muss ich auf das Original verweisen.
4) Tschirch und Oesterle über Guttapercha, Arch. d. Pharmacie 1892.
5) Tschirch und Baur, Archiv d. Pharmacie 1895.

Anwesenheit einer Ketonsäure, wie die Acetessigsäure, geschlossen werden, welche Keton- und Säurespaltung erleiden kann. Neben dieser Ketonsäure findet sich als Hauptmenge ein Benzoësäure-Ester und zwar derjenige des Dracoresitannols.

4. Das reine rothe Harz besteht demnach in geringen Mengen aus Benzoylessigsäuredracoresitannolester $C_6H_5COCH_2COOC_8H_9O$ und zum grössten Theil aus Benzoësäuredracoresitannolester
$$C_6H_5COO \,.\, C_8H_9O.$$
5. Aetherunlösliches Harz. Der Verfasser erhielt dasselbe aus den Rückständen durch heissen Alkohol und Eingiessen in Aether. Es ist nur in geringer Menge im Drachenblut vorhanden.
6. Phlobaphene finden sich gleichfalls nur in geringer Menge im Drachenblut. Sie zeigen die charakteristischen Gerbstoffreactionen mit Eisenoxyd- und Oxydulsalzen.

Der Verfasser gibt für die Zusammensetzung des Palmendrachenblutes folgende procentische Zusammensetzung an:

Dracoalban	=	2,50 %
Dracoresen	=	13,58 «
Benzoësäureester Benzoylessigsäureester	=	56,86 «
Aetherunlösliches Harz	=	0,33 «
Phlobaphene . . .	=	0,03 «
Rückstände	=	18,40 «
Asche	=	8,30 «
		100,00 %

Das Drachenblut gehört nach den Beobachtungen des Verfassers zu den schwer verseifbaren Harzen; da das Harz freie Säuren nicht enthält, so kann es nur Verseifungszahlen liefern. Zur Bestimmung der Verseifungszahl wandte K. Dieterich[1]) die kalte und fractionirte Verseifung an; die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt: Zweimal je 1 *g* des Harzes wurden in 2 Flaschen mit je 25 *cc* alkoholischer Halbnormal-Kalilauge übergossen und 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die eine Probe wurde mit Wasser verdünnt und mit Halbnormal-Schwefelsäure unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator zurücktitrirt; diese Zahl bezeichnet der Verfasser als »Harzzahl«. Die andere Probe wurde nach 24 Stunden noch mit 25 *cc* wässeriger

1) Helfenberger Annalen 1896, S. 67.

Halbnormal-Kalilauge versetzt und weitere 24 Stunden bei Seite gestellt; die alsdann unter den oben angegebenen Bedingungen bewerkstelligte Rücktitration mit Schwefelsäure ergibt die »perfecte Verseifungszahl.« Der Verfasser erhielt folgende in ziemlich engen Grenzen schwankende Werthe:

		Harzzahl	Verseifungszahl
Drachenblut aus Sokolora . . .	=	78,40— 81,20	92,40— 95,20
« in Bast aus Sumatra	=	78,40— 79,80	86,80— 89,60
« in massa I . . .	=	117,60—119,00	123,20
« « « II . . .	=	95,20— 98,00	102,20—105,00

Die schlechten Sorten »in massa« zeigen weit höhere Verseifungszahlen als die anderen. Vielleicht liegt bei diesen ein Gehalt an fremden Harzen oder eine Verfälschung mit Kolophonium vor.

Kolophonium. Die Untersuchung des Kolophoniums erstreckt sich meistens auf seine äusseren Eigenschaften; liefert ein grösseres Stück klaren hellen Bruch und ist das Harz zerreiblich, so ist damit die Güte der Droge erwiesen; die beste Sorte ist Kolophonium flavum; Kolophonium rubrum und Kolophonium fuscum sind minderwerthige Waaren. Beckurts und Brüche[1]) haben, da das Kolophonium seines geringen Preises wegen sehr häufig als Verfälschungsmittel von werthvollen Balsamen und Harzen benutzt wird, eine eingehende Untersuchung verschiedener Handelssorten unter Berücksichtigung des specifischen Gewichtes, der Säure-, Ester-, Verseifungs- und Jodzahl vorgenommen. Die Verfasser erhielten folgende Grenzwerthe:

	Kolophon. rubrum	album	flavum	fuscum
Specifisches Gewicht bei 15° C.	1,068—1,072	1,068	1,067	1,081
Säurezahl	173—186	180	185	181
Esterzahl	0—12	0	0	0
Verseifungszahl	179—193	180	185	181
Jodzahl	114—120	189	109	113

Nach K. Dieterich[2]) enthält das Kolophonium keine Ester und kann demnach nur Säurezahlen liefern. Zur Bestimmung der Säurezahl übergiesst der Verfasser 1 *g* des Harzes mit 25 *cc* alkoholischer Halb-

[1]) Archiv d. Pharmacie **230**, 87.
[2]) Helfenberger Annalen 1896, S. 76.

normal-Kalilauge, lässt 2 Stunden stehen und titrirt mit Halbnormal-Schwefelsäure und Phenolphtaleïn als Indicator zurück. Wasserzusatz ist zu vermeiden, da derselbe zersetzend auf die Harzseife wirkt. Dieterich erhielt nach seiner Methode Säurezahlen, die zwischen 160 bis 170 schwanken. Das specifische Gewicht bei 15 ° C. von 19 untersuchten Kolophoniumsorten schwankt von 1,071—1,084.

In einer sehr ausführlichen Abhandlung berichtet Nicolai Kromer[1]) über die chemische Untersuchung des Harzes der echten Jalape. Der Verfasser hat auf Veranlassung von G. Dragendorff eine Neubearbeitung dieses Gegenstandes aufgenommen, da die früheren Forscher, namentlich Kayser[2]), Sandrock[2]) und Mayer[3]) von einander abweichende Resultate bei ihren Untersuchungen erhalten haben. Kromer hat den in Aether unlöslichen Theil des Jalapenharzes untersucht und für diesen den von Mayer vorgeschlagenen Namen Convolvulin beibehalten. Zur Darstellung des Convolvulins wurde das reine Jalapenharz fein gepulvert, mit heissem Wasser so lange behandelt, bis dieses ungefärbt blieb und keine saure Reaction mehr zeigte. Das Harz wurde alsdann bei gelinder Wärme getrocknet, einige Male mit Aether behandelt, der braun gefärbte Rückstand schliesslich in Alkohol gelöst und, um Farb- und Gerbstoffe zu entfernen, so lange mit Bleiessig versetzt, bis kein Niederschlag mehr entstand. Der Niederschlag wurde gesammelt, mit Alkohol von 90 Volumprocent so lange ausgewaschen, bis der ablaufende Alkohol beim Mischen mit Wasser keine Trübung mehr gab. Das Filtrat wurde durch Schwefelwasserstoff entbleit und das gesammelte Schwefelblei mit siedendem Alkohol ausgewaschen. Aus der weingeistigen Lösung wurde der Alkohol durch Destillation entfernt und das zurückbleibende Convolvulin nochmals mit heissem Wasser gewaschen; es hinterblieb als weisse Masse, die sich zu seidenglänzenden Fäden ausziehen liess. Um den Körper völlig rein zu erhalten, wurde er aus alkoholischer Lösung noch einige Male durch Aether gefällt; zuletzt wurde das Convolvulin in Alkohol gelöst und der Alkohol durch freiwillige Verdunstung entfernt. Der Rückstand stellt eine in dünner Schicht vollkommen amorphe Masse dar, die sich zu einem weissen Pulver zerreiben liess und hierbei stark elektrisch wurde. Das Convolvulin ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, un-

---

[1]) Pharmaceutische Zeitschrift für Russland **33**, 1.
[2]) Berl. Jahrb. 1825, XXVII. 1 und 41.
[3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. **91**, 125.

löslich in Aether und Petroläther. Die weingeistige Lösung reagirt gegen Lackmus neutral, durch Aether und Wasser wird die Lösung getrübt, indem sich das Glykosid ausscheidet.

Concentrirte Schwefelsäure färbt das Convolvulin roth bis braunroth, bei längerer Einwirkung treten dunkel gefärbte Zersetzungsproducte auf. Concentrirte Salzsäure und Salpetersäure bedingen gleichfalls Färbungen. Ammoniakflüssigkeit, Alkalien und Alkalicarbonate zerstören das Molecül des Convolvulins. Die alkoholische Lösung wird durch Silbernitrat nicht getrübt. Bei 100° C. getrocknet ist das Convolvulin schwach gelb gefärbt; auf dem Platinblech erhitzt verbrennt es ohne Rückstand. Es schmilzt bei 140—148° C. Eine concentrirte alkoholische Lösung scheidet bei —25° C. keine festen Bestandtheile ab. Das Convolvulin ist stickstofffrei.

Die Resultate seiner umfangreichen Untersuchung fasst Kromer in folgenden Sätzen zusammen:

»Das Convolvulin ist als ein gemischtes Säureanhydrid aufzufassen, da es durch Barythydrat oder Alkalien in zwei Säuren zerlegt wird.

Die Annahme, dass Convolvulin durch Behandlung mit Basen unter Wasseraufnahme nur Convolvulinsäure liefere, kann nicht aufrecht erhalten werden; es entstehen durch Alkalien aus Convolvulin Methyläthylessigsäure und Convolvulinsäure.

Die Convolvulinsäure ist eine einbasische Säure und liefert neutrale und basische Salze, sie besitzt aber auch die Eigenschaft Convolvulin aufzunehmen.

Convolvulinsäure zerfällt bei der Hydrolyse in Convolvulinolsäure und eine Glykose.

Convolvulinolsäure ist eine einbasiche Säure, welche mit der Jalapinolsäure, respective Scammonolsäure, isomer ist und die durch concentrirte Schwefelsäure keine Färbung erleidet.

Das Convolvulinol Mayer's konnte bei der Hydrolyse der Convolvulinsäure nicht beobachtet werden und ist aller Wahrscheinlichkeit nach eine ungereinigte Convolvulinolsäure.«

M. Hoehnel[1]) hat das Jalapenharz gleichfalls einer eingehenden Untersuchung unterworfen, und zwar hat der Verfasser, da die in Betracht kommenden Körper nicht krystallisiren, sondern sich nur durch die Wahl des Lösungsmittels reinigen lassen, möglichst verschiedene

[1]) Archiv d. Pharmacie **234**, 683.

Derivate dargestellt und die Analysenresultate mit einander verglichen. Ich kann hier nur einen kurzen Ueberblick geben über die Resultate, welche die interessante Arbeit lieferte, und muss betreffs der Einzelheiten auf das Original verweisen.

Auf Grund seiner verschiedenen Derivate gibt der Verfasser dem Convolvulin die Formel $C_{54} H_{96} O_{27}$. Das Convolvulin liefert beim Behandeln mit Basen drei Säuren; dieser Process lässt sich im Hinblick auf die relativen Mengen, welche bei dieser Reaction entstehen, nicht durch eine einfache Gleichung ausdrücken. Im Gegensatz zu Taverne hat der Verfasser nachgewiesen, dass stets dieselben Körper von einheitlicher Zusammensetzung entstehen.

Die in Aether unlösliche Convolvulinsäure ist einbasisch; auf Grund der Derivate und Spaltungsproducte gibt der Verfasser der Verbindung die Formel $C_{45} H_{80} O_{28}$.

Die zweite entstehende Glykosidsäure ist die Purginsäure, der die Formel $C_{25} H_{46} O_{12}$ zukommt.

Die dritte bei der Einwirkung von Basen auf Convolvulin entstehende Säure wurde als Methyläthylessigsäure erkannt und durch verschiedene Salze und ihr optisches Verhalten als solche charakterisirt.

Bei der hydrolytischen Spaltung der Purginsäure wurden eine nicht krystallisirende Hexose und zwei Säuren erhalten. Eine ungesättigte flüssige, die Decylensäure $C_{10} H_{18} O_2$ und die Oxylaurinsäure $C_{11} H_{22} (OH) (CO OH)$. Der Nachweis einer Hydroxylgruppe gelang dem Verfasser dadurch, dass er das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe durch Benzol ersetzen konnte und so eine Monobenzoyloxylaurinsäure erhielt.

Entgegen der Ansicht von Kromer, dass die Convolvulinsäure bei der Spaltung eine zweite Säure liefert, deren Baryumsalz in Wasser löslich ist, konnte der Verfasser nur eine Säure von der Formel $C_{15} H_{30} O_3$ nachweisen. Der Verfasser kann sich weiterhin der Ansicht von Kromer nicht anschliessen, dass die bei der Spaltung entstehende Fettsäure isomer mit der Jalapinolsäure ist und dass ihr die Formel $C_{16} H_{30} O_3$ zukommt; nach der Ansicht des Verfassers hat Kromer eine unreine Säure in Händen gehabt. Hoehnel schliesst sich der Ansicht Taverne's an, wonach diese Fettsäure Oxypentadecylsäure $C_{14} H_{28} (OH) CO OH$ ist.

Bei der Oxydation der Säure $C_{15} H_{30} O_5$ erhielt der Verfasser sowohl durch Oxydation mit Kaliumpermanganat als auch mit Salpetersäure dieselben Zersetzungsproducte, nämlich Ipomsäure, isomer mit der Sebacinsäure $C_{10} H_{18} O_4$, und eine Valeriansäure, welche wahrscheinlich Methyl-

äthylessigsäure ist. Die Oxydation verläuft wahrscheinlich nach folgender Gleichung:

$$C_{15}H_{30}O_3 + 4O = H_2O + C_5H_{10}O_2 + C_{10}H_{18}O_4.$$

Beckurts und Brüche[1]) haben 7 Jalapenharze untersucht. Das deutsche Arzneibuch verlangt, dass das nach der angegebenen Vorschrift dargestellte Jalapenharz in Weingeist leicht und in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist, dass es ferner, mit 5 Theilen Aetzammon in einem verschlossenen Gefässe erwärmt, eine Lösung gibt, die beim Erkalten nicht gallertartig (Kolophonium) erstarrt und beim Eindampfen einen bis auf geringe Harzmengen in Wasser löslichen Rückstand hinterlässt. Beim Uebersättigen der ammoniakalischen Lösung mit verdünnter Essigsäure soll nur eine schwache Trübung eintreten. Als Verfälschungsmittel des Jalapenharzes sind bislang beobachtet worden: Aloë, Guajakharz, Myrrhe, Tolubalsam, Schellack, mineralische Substanzen, das Harz aus den Jalapenstengeln und andere Stoffe. Nach Ansicht der Verfasser lässt sich mit den vom deutschen Arzneibuch gegebenen Normen nicht in allen Fällen eine Werthbestimmung des Jalapenharzes ausführen. Die Verfasser haben deshalb auch das von Hager angegebene Verfahren, welches auf der Bestimmung der Löslichkeit in weingeistfreiem Chloroform und dem Verhalten des mittelst Chloroforms extrahirten Harzes zu kalter und kochender Natriumcarbonatlösung beruht, geprüft und ausserdem noch die Säure-, Ester- und Verseifungszahlen bestimmt.

Aus der mehr oder weniger starken Gelbfärbung des Schwefelkohlenstoffs, welches auf Jalapenharz eingewirkt hat, ergab sich, dass das Verhalten des Jalapenharzes zu diesem kein indifferentes ist. In Aetzammon waren die Harze meist nur unvollkommen löslich. Gegenüber den Hager'schen Prüfungsmethoden zeigten sämmtliche Harze ein normales Verhalten. Es soll nämlich der in weingeistfreiem Chloroform lösliche Antheil höchstens 6 % betragen, und der sowohl mit kalter, wie mit heisser Natriumcarbonatlösung aus den in Chloroform unlöslichen Antheilen bereitete Auszug ungefärbt, oder doch fast ungefärbt bleiben; gelbe, gelbgrüne oder violette Färbung würde Aloë, Schellack, Guajakharz, Gummigutti, Kolophonium oder Coloquintenharz anzeigen.

Die von den Verfassern erhaltenen Zahlen bewegen sich in folgenden Grenzen:

---

[1]) Archiv d. Pharmacie **230**, 89.

Specifisches Gewicht bei 15 °C.	=	1,143—1,151
Löslich in alkoholfreiem Chloroform	=	3,5—6,3 %
Säurezahl	=	11,0—27,0
Esterzahl	=	109,0—126,0
Verseifungszahl	=	125,0—140,0

Die Mittheilungen über die Untersuchung der Harze werden in einem der nächsten Hefte beendet werden.

---

4. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

H. Bayerlein.

Zur Ermittelung von Petroleum bei vermutheter Brandstiftung geben A. Robertson und L. van Itallie[1]) ein Verfahren an, welches sich nicht wesentlich von dem von P. Mecke[2]) an dieser Stelle mitgetheilten unterscheidet und daher hier nur erwähnt werden kann.

Gerichtliche Blutuntersuchung. Ueber das forensisch wichtige Verhalten von Blutflecken bei verschieden hoher Temperatur hat Kuniyosi Katayama[3]) Versuche angestellt, welche ergaben, dass die getrocknete Blutmasse durch hohe Hitze, welcher sie zum Beispiel beim Bügeln ausgesetzt ist, ihre Löslichkeit verändert und für gewisse Lösungsmittel dieselbe gänzlich verliert.

Die einzelnen Versuche ergaben folgende Resultate:

Bis auf 100 ° eine Stunde lang erhitzte Blutmasse blieb in Wasser, kalt gesättigter Boraxlösung, concentrirter Cyankaliumlösung, Ammoniak, verdünnter Natronlauge, schwefelsäurehaltigem Alkohol und in Eisessig sehr gut löslich.

Nach einstündigem Erhitzen auf 120 ° hatte die Blutmasse ihre Löslichkeit in Wasser verloren, sie löste sich nur wenig in Borax- und Cyankaliumlösung, etwas mehr in Ammoniak und schwefelsäurehaltigem Alkohol und am meisten in verdünnter Natronlauge und Eisessig.

Bis 140 °, respective 180 ° erhitzte Blutmasse war nur noch wenig löslich in Ammoniak, dagegen noch ziemlich leicht löslich in verdünnter

---

[1]) Apotheker-Zeitung **9**, 181; durch Chemiker-Zeitung **18**, R. 71.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift **36**, 550.

[3]) Vierteljahresschrift für gerichtl. Medicin und öffentl. San.-Wesen **49**, 296; durch Chemisches Centralblatt **40**, I, 39.

Natronlauge und in Eisessig, weshalb diese für alle Fälle als beste Lösungsmittel zu empfehlen sind.

Die Darstellung von Häminkrystallen gelang noch bei der bis 120° erhitzten Blutmasse, bei der auf 140° erhitzten nur noch in zwei Dritteln der Versuche, während sie bei der auf 160° erhitzten Blutmasse versagte.

Heiss gebügelte Blutflecken verhielten sich wie die auf 100° eine Stunde lang erhitzte Blutmasse; mit ungewöhnlich heissem Eisen gebügelte Blutflecken zeigten das nämliche Löslichkeitsverhalten wie das auf 100—120° erhitzte Blut, während die mit einem gewöhnlich oder ungewöhnlich heissen Eisen ohne vorherige Befeuchtung oder ohne Auflegung von feuchten Lappen, also auf nicht übliche Weise gebügelten Blutflecken etwa so verändert waren, wie die auf 120—140° erhitzte Blutmasse.

Die Darstellung von Häminkrystallen gelang bei den nach üblicher Weise gebügelten Blutflecken nicht schwer, während direct heiss gebügelte Flecken oft nur ziemlich schwer oder auch gar keine Krystalle lieferten.

Die spectroskopische Untersuchung der ammoniakalischen und alkalischen Blutlösungen besitzt nach den Angaben von Katayama in forensischer Beziehung sehr wenig Werth, das einzige für die gerichtliche Blutuntersuchung unentbehrliche Spectrum ist das des reducirten Hämatins oder Hämochromogens [2]).

Für die Untersuchung von Blutflecken nach der Teichmann'schen Methode empfiehlt Casimir Strzyzowski [1]) an Stelle des gebräuchlichen Chlornatriums Jodkalium zu verwenden, weil letzteres deutlicher sichtbare, schwarzbraun gefärbte Häminkrystalle liefert.

Zur Ausführung der Prüfung wird eine Spur des Untersuchungsobjectes mit einem Tropfen einer 0,2procentigen wässrigen Jodkaliumlösung auf einem Objectträger aufgeweicht; nach dem Verdunsten der Feuchtigkeit in der Wärme bedeckt man mit einem kleinen Deckgläschen, lässt etwas Eisessig unter dasselbe treten, erwärmt über kleiner Flamme bis zum Sieden des Eisessigs (Bläschenbildung) und durchsucht nach dem Erkalten unter dem Mikroskop. Strzyzowski konnte auf diese Weise noch 0,000025 *g* Blut nachweisen.

---

1) Pharmac. Post 1897, Nr. 1; durch Pharmac. Central-Halle **38**, 44.

2) Vergl. dieses Heft, Seite 473.

Aus Excrementen von Fliegen bei Ernährung mit Blut, sowie aus zerdrückten Wanzen, Flöhen und Fliegen wurden ebenfalls Häminkrystalle erhalten.[1])

Hierzu sei aus einem Vortrage von Hauer[2]) erwähnt, dass das Blut von Fliegen ebenfalls das Hämoglobinspectrum liefert, wenn dieselben auf frischem Fleisch gesessen haben.

In demselben Vortrag betont Hauer, dass man nur dann eingetrocknete und durch Quellung reconstruirte Blutkörperchen als bestimmt von Thierblut herrührend bezeichnen könne, wenn sie einen geringeren Durchmesser als 3 Mikromillimeter besitzen.[3])

Als geeignetes Hülfsmittel zur Vergleichung bei Blutuntersuchungen empfiehlt Beckmann[2]) das Eintrocknen derselben in Frage stehenden Blutsorten auf dem gleichen Stoffe und die gleiche Zeit hindurch. Er legt den grösseren Werth des Nachweises, ob Menschen- oder Thierblut vorliegt, darauf, dass das Ergebniss zur Entlastung dienen könne, als dass es zur Belastung diene.

Spectroskopische Blutuntersuchung. Die in neueren Werken sich findenden Tafeln über Blutspectren entbehren mehrfach derjenigen Genauigkeit und Richtigkeit, welche von ihnen gefordert werden muss, um den gerichtlichen Gutachter vor folgenschweren Irrthümern zu bewahren.

L. Lewin[4]) hat deshalb eine nach der Natur gezeichnete Blutspectrentafel[5]) angefertigt und sowohl die Methodik der spectroskopischen Blutuntersuchung als auch die verschiedenen Blutspectren eingehend beschrieben.

Für die meisten Untersuchungen genügt das Browning'sche Taschenspectroskop, an welchem man hinter der drehbaren Spaltplatte einen Ring mit einer aufragenden federnden Klemme anbringt, um Gläser verschiedener Weite ein- und vor den Spalt schieben zu können.

Zur exacten Lagebestimmung der Absorptionsbänder ist ein Apparat mit Scala erforderlich.

---

1) Vergl. hierzu Struve, diese Zeitschrift **32**, 176 (1893).

2) 65. Versammlung der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Aerzte in Nürnberg 1893; durch Pharm. Centralhalle **34**, 547.

3) Vergl. hierzu Jeserich, diese Zeitschrift **37**, 276 (1898).

4) Archiv der Pharmacie **235**, 245.

5) Siehe Tafel III.

Als Blutbehältnisse dienen Reagirgläser von circa 2 *cm* Durchmesser, zur Untersuchung von Flüssigkeiten, welche nur Spuren von Blut oder Hämoglobinderivaten enthalten und in dickeren Schichten zur Untersuchung zu bringen sind, verwendet man Flaschen mit planparallelen Wänden, wozu sich auch kleine Pillengläser oder Eau de Cologne-Flaschen eignen.

Jede Blutuntersuchung ist zuerst in so dicker Schicht anzustellen, dass nur Roth und Orange durchgelassen werden, weil dadurch die Möglichkeit gegeben ist, alle Blutderivate, welche in diesem Theile des Spectrums Absorptionsstreifen liefern, aufzufinden. Erst wenn die An- oder Abwesenheit einer Absorption im rothen Theil des Spectrums festgestellt ist, kann die Blutprobe so verdünnt werden, dass die Blutlinien im Gelbgrün erscheinen.

Wo es sich um Absorptionslinien im rothen Theil des Spectrums handelt, ist sorgfältig auf die Spaltbreite zu achten, da eine schwache Absorption im Roth durch den Eintritt von viel Licht bei weitem Spalt überhaupt nicht erkannt werden kann, bei sehr engem Spalt dagegen scharf hervortritt.

Die Einstellung der Absorptionsspectren durch das Fernrohr hat möglichst scharf und mit unbewaffnetem Auge zu geschehen.

Als Reductionsmittel verwendet man zweckmässig gelb gewordenes, altes Schwefelammonium oder an dessen Stelle eine mit Weinsäure und Ammoniak versetzte Lösung von Zinnoxydulsalz.

Kohlenoxydhämoglobin. Zeigt eine bluthaltige Flüssigkeit bei der spectroskopischen Untersuchung zwei Absorptionsstreifen (Taf. III, 3), welche auf Zusatz von reducirenden Substanzen ihre Lage nicht verändern (Taf. III, 4), so liegt reines Kohlenoxydhämoglobin vor.[1]) Verhältnisse, welche in kurzer Entschliessung ein solches Urtheil zulassen, sind aber sehr selten gegeben. In der Mehrzahl der Fälle findet sich neben dem Kohlenoxydhämoglobin in dem Blute der an Kohlenoxydvergiftung Gestorbenen noch ein mehr oder weniger grosser Theil von unverändertem Oxyhämoglobin, welches nach der Reduction mit Schwefelammonium den Absorptionsstreifen des Hämoglobins liefert (Taf. III, 2). Letzterer erscheint je nach der Menge des noch vorhanden gewesenen Oxyhämoglobins als mehr oder minder starker Schatten mit verwaschenen Rändern zwischen den beiden unverändert gebliebenen Absorptionsbändern des Kohlenoxydhämoglobins (Taf. III, 5).

[1]) Ammoniakalische Lösungen von carminsaurem Ammonium verhalten sich ähnlich.

Unter Umständen können diese Streifen von der Absorption des Hämoglobins fast erdrückt werden, wenn zum Beispiel ein durch Kohlendunst oder Leuchtgas Vergifteter nach seiner Entfernung aus der vergifteten Atmosphäre noch eine Zeit lang gelebt und durch das Einathmen reiner Luft einen beträchtlichen Theil des in seinem Blute kreisenden Kohlenoxydhämoglobins dissociirt hat. In solchen Fällen lässt sich nur auf Grund vielfach modificirter, in verschiedenen Verdünnungen vorgenommener Prüfungen ein bestimmtes Urtheil abgeben.

Aehnliche Schwierigkeiten können entstehen, wenn Blut zur Untersuchung gelangt, welches der Leiche erst nach drei Tagen entnommen wurde und dann noch eine weitere Reihe von Tagen Gelegenheit gehabt hat, durch Dissociation sein Kohlenoxyd partiell wieder durch Sauerstoff zu ersetzen. Um solches Blut zur Untersuchung zu conserviren empfiehlt es sich, Fläschchen von 15—20 *cc* Inhalt bis zum Stopfen damit zu füllen und gut zu verschliessen. Die Untersuchung ist bald nach der Entnahme des Blutes auszuführen.

Das spectroskopische Verhalten des Kohlenoxydblutes gegen reducirende Substanzen ist das allein zuverlässige Mittel zur Stellung einer Diagnose. Die Lageverschiebung des ersten Blutstreifens zum zweiten hin ist ohne Millimeterscala nicht zu constatiren und nur bei ganz gleichen Concentrationen des Kohlenoxyd- und Vergleichsblutes feststellbar. Die hellrothe Farbe eines solchen Blutes kann nur als Bestätigungsreaction dienen, da auch andere Gifte, wie Blausäure und Oxalsäure, oder hohe Kältegrade, eine ähnliche Farbenänderung des normalen Blutes erzeugen.

Auf Grund vielfacher Versuche erklärt Lewin, dass der Nachweis von Kohlenoxyd im Blute mit absoluter Sicherheit den Schluss zulasse, dass das betreffende Individuum **lebend** das Gas aufgenommen habe.

Sulfhämoglobin. Schwefelwasserstoff bildet mit dem Oxyhämoglobin des Blutes Sulfhämoglobin, welches bei spectroskopischer Untersuchung neben der charakteristischen Absorption im Roth noch die beiden Oxyhämoglobinstreifen oder das verwaschene Band des Hämoglobins zeigt (Taf. III, 6). Das Sulfhämoglobin ist sehr beständig, dem Blute ertheilt es eine grünliche Farbe.

Die Giftwirkung des Schwefelwasserstoffs ist hauptsächlich auf dieses im Blut entstehende Derivat zurückzuführen. Es findet sich in allen Fällen von Vergiftungen mit Kloakengasen, Sielgasen, den Emanationen von Lohgerbereien, Darmsaitenfabriken etc.; auch bei Vergiftungen

mit Sulfiden der Alkalien liefert das Blut den Sulfhämoglobinstreifen. Seine Erkennung ist bei Anwesenheit von nur wenig Sulfhämoglobin im Blute schwer und erfordert, neben dicker Schicht, Einstellen auf Roth bei engem Spalt, es erscheint selbst dann oft nur eine feine Helligkeitsunterbrechung des Orange nahe dem Gelb[1]) (Taf. III, 7).

Methämoglobin. Als erstes Zersetzungsproduct des Blutes tritt das Methämoglobin auf, welches das Blut dick, braun, fast kaffeesatzartig erscheinen lässt. Es findet sich in jeder zwei bis drei Tage alten Leiche und im lebenden Organismus in Folge von Blutvergiftungen.

Bei Gegenwart von wenig Methämoglobin im Blute nimmt man bei der spectroskopischen Untersuchung einen wenig starken Absorptionsstreifen im Roth des Spectrums wahr, neben welchem die Oxyhämoglobinlinien von noch unverändertem Blute hervortreten, ausserdem eine nicht leicht erkennbare Absorption mit verwischten Rändern in der Nähe der Fraunhofer'schen Linie F im Blau (Taf. III, 8). Zuweilen nähert sich die Absorptionslinie im Roth der ersten Linie des Oxyhämoglobins im gelben Theil des Spectrums und beschattet noch deren Rand, wie es bei einer Vergiftung mit Nitrobenzol der Fall ist (Taf. III, 9).

Die Untersuchung auf Methämoglobin wird anfangs in dicker, nur Roth durchlassender Schicht ausgeführt. Bei weiterer Verdünnung erhält man die Oxyhämoglobinstreifen und die Absorption im blauen Theil des Spectrums.

Auf Zusatz von Schwefelammonium zu methämoglobinhaltigem Blut verschwindet der Streifen im Roth sofort, die beiden Oxyhämoglobinstreifen gehen alsbald in das verwaschene Band des Hämoglobins über (Reducirtes Methämoglobin, Taf. III, 10).

Die Absorption im Roth und das Verhalten zu Schwefelammonium sind charakteristisch für Methämoglobin.

Zur Herstellung einer Vergleichsflüssigkeit behandelt man die Blutlösung mit etwas Ferridcyankalium.

---

[1]) Binet, [Rev. méd. de la Suisse rom. 1896; durch Pharm. Centralhalle **38**, 60 (1897)], welcher das spectroskopische Verhalten des Blutes bei Schwefelwasserstoffvergiftungen einer genauen Prüfung unterzogen hat, konnte feststellen, dass die Absorption im Roth abhängig ist von der Menge des vom Blute absorbirten Gases und nur sichtbar wird, wenn die eingeathmete Luft reichlich mit Schwefelwasserstoffgas beladen war. Ausser den auch von Lewin gemachten Vorschlägen, empfiehlt Binet, das Blut vor der Untersuchung längere Zeit in den Gefässen der Leiche zu belassen.

Der grösste Theil der Blutgifte erzeugt im lebenden Organismus Methämoglobin im Blut, die Stellung einer Diagnose auf stattgehabte Einwirkung eines solchen Giftes ist nur am Lebenden möglich.

Hämatin. Betreffs der Bildung des Hämatins und seines directen Verhaltens bei der spectralanalytischen Untersuchung muss ich auf das Original verweisen und begnüge mich hier mit der Angabe der für das Hämatin charakteristischen und empfindlichen Reaction, welche es mit gelb gewordenem, altem Schwefelammonium liefert. Dieses erzeugt stets das charakteristische Spectrum des reducirten Hämatins oder Hämochromogens in Form eines tief dunklen, je nach der Hämatinmenge verschieden breiten, Absorptionsbandes mit scharfen Rändern, dessen Lage zwischen die beiden Absorptionsbänder des Oxyhämoglobins fällt. Bei Anwesenheit von viel Hämatin erscheint rechts von diesen noch eine zweite, leicht schattige Absorption (Taf. III, 13).

In Fällen, in welchen neben Hämatin noch Oxyhämoglobin oder Methämoglobin vorhanden ist, lässt sich nach Zusatz von Schwefelammonium innerhalb der breiten Absorption des Hämoglobins deutlich der erste Streifen des Hämochromogens erkennen (Taf. III, 14). Diese Erscheinung wird bei Vergiftungen durch Hydroxylamin, Phenylhydrazin etc. beobachtet.

Das Verhalten des Hämatins zu reducirenden Substanzen besitzt einen hohen diagnostischen Werth, da es unter Umständen als einziges Erkennungsmittel für Blut dient.

Hämatoporphyrin. Eine Lösung von Hämatoporphyrin erhält man, wenn man altes, fauliges oder sonstwie verändertes Blut, aus welchem Häminkrystalle nicht mehr darstellbar sind, mit concentrirter Schwefelsäure verreibt. Dieses saure Hämatoporphyrin zeigt in nicht zu verdünnter Lösung drei Absorptionsbänder. Das erste, mit keinem andern zu verwechselnde, liegt im Orange, nahe der Fraunhofer'schen Linie D. Von diesem führt eine schattige Absorption zu einem im Grün liegenden, dunklen Absorptionsband, welches breiter und markirter als das erste erscheint (Taf. III, 15). Zu stark tingirte Flüssigkeiten sind durch concentrirte Schwefelsäure aufzuhellen, trübe Lösungen durch Glaswolle zu filtriren.

In alkalischer Lösung zeigt das Hämatoporphyrin vier Absorptionsstreifen, welche im Roth, Grün und Blau liegen und bis auf den ersten schwachen Streifen auch in verdünnten Lösungen leicht zu erkennen sind (Taf. III, 16).

Im Anschlusse an diese Abhandlung sei noch eine frühere Arbeit von G. Bider[1]) erwähnt, über das spectroskopische Verhalten des Blutes nach Aufnahme von schädlichen Gasen und über eine Methode diese Veränderungen für gerichtliche Zwecke mit Hülfe der Photographie objectiv zur Darstellung zu bringen. Da die umfangreiche Abhandlung keinen Auszug gestattet, so mögen hier nur die zusammenfassenden Schlussbemerkungen des Verfassers mit seinen eigenen Worten Wiedergabe finden.

»1. Jedes gute Spectroskop ist in Verbindung mit einer photographischen Camera zur Aufnahme von Spectrumphotographieen geeignet.

2. Zum Zwecke der Projicirung mehrerer Spectren in beliebigen Abständen über einander kann das Verschieben der photographischen Platte durch die Ocularvergrösserung in Verbindung mit einer Vorrichtung zum successiven Abdecken des Spaltes umgangen werden. Durch die absolute Unverrückbarkeit der Platte bei dieser Methode des Photographirens ist die Garantie für absolut richtige Stellung der verschiedenen Spectren unter sich und mit der Scala gegeben.

3. Zur Erzeugung eines ‚continuirlichen Spectrums auf der photographischen Platte ist das elektrische Kohlenglühlicht nicht verwendbar, dagegen eignet sich zu diesem Zwecke und zur photographischen Darstellung der Absorptionserscheinungen im sichtbaren Spectrum am besten ein durch den elektrischen Strom glühend gemachter Platindraht.

4. Die Anwendung der Photographie, auch für das sichtbare Spectrum, bietet ein wichtiges Mittel, sich bei Gelegenheit der Spectralbeobachtungen vor optischen Täuschungen zu bewahren. Da die Veränderungen des Spectrums durch die verschiedenen Absorptionserscheinungen sich ohne Fehl auf der photographischen Platte reproduciren und auf derselben genau gemessen werden können, so zeichnet sich diese Methode zudem durch möglichst geringe Beobachtungsfehler aus.

5. Kohlenoxyd, in eine Blutlösung eingeleitet, bewirkt eine Verschiebung der Oxyhämoglobinstreifen nach dem violetten Theile des Spectrums hin. Bei einer Verdünnung des Kohlenoxydblutes mit Wasser 1 : 200 ist der Bezirk des ersten Kohlenoxydhämoglobinbandes 582—564,[2]) der des zweiten 554—525. Eine Kohlen-

[1]) Archiv der Pharmacie **239**, 600.

[2]) Diese und die entsprechenden folgenden Zahlen bedeuten Wellenlängen in Millionstel-Millimetern.

oxydblutlösung, vorsichtig mit wenig Wasserstoffsuperoxyd versetzt, nimmt unter Gasentwicklung wieder die Farbe einer arteriellrothen Blutlösung an und zeigt die Absorptionsbänder einer Oxyhämoglobinblutlösung. Durch Einleiten von Kohlenoxyd lässt sich diese mit Wasserstoffsuperoxyd behandelte Lösung wieder in Kohlenoxydhämoglobin überführen. Diese Umwandlung kann beliebig oft wiederholt werden. Ein ozonisirter Luftstrom veränderte auch nach einstündigem Durchleiten durch eine Kohlenoxydblutlösung die Lage ihrer Absorptionsbänder nicht.

6. Leuchtgas verhält sich in seiner Einwirkung auf das optische Verhalten einer Blutlösung genau so wie Kohlenoxyd.
7. Kohlensäure verändert nach viertelstündiger Einwirkung auf Blut das Absorptionsbild desselben gar nicht. Bei mehrstündigem Durchleiten dieses Gases erscheint ein Absorptionsband im Roth von 646—626.
8. Schwefelwasserstoff erzeugt bei kurzer Einwirkung, ohne die Lage des Oxyhämoglobintreifens zu verändern, ein Absorptionsband im Roth von 632—620. Wird eine Blutlösung längere Zeit mit diesem Gase behandelt, so werden die Oxyhämoglobinstreifen immer schwächer und gehen schliesslich in ein undeutlich begrenztes Absorptionsband über, das sich durch Schütteln mit Luft nicht mehr in die Oxyhämoglobinstreifen überführen lässt.
9. Wird eine Blutlösung mit Selenwasserstoff behandelt, so verschwinden die beiden Oxyhämoglobinstreifen und an ihre Stelle tritt ein undeutlich begrenztes Absorptionsband.
10. Tellurwasserstoff ist auf das optische Verhalten einer Blutlösung im sichtbaren Spectrum ohne Einfluss.
11. Arsenwasserstoff verändert bei kurzer Einwirkung auf Blut dessen Absorptionsspectrum nicht. Bei längerer Einwirkung erzeugt es ein Reductionsband 590—535—510. Durch Schütteln der Arsenwasserstoffblutlösung mit Luft wird die Lage des Bandes nicht verändert.
12. Nach fünf Minuten langem Durchleiten von Antimonwasserstoff durch eine Blutlösung zeigte sich das optische Verhalten desselben unverändert. Längeres Behandeln des Blutes mit diesem Gase liess ein Reductionsband erscheinen, das nicht mehr in die beiden Oxyhämoglobinstreifen übergeführt werden konnte.

13. Phosphorwasserstoff verändert nach viertelstündiger Einwirkung das spectroskopische Verhalten des Blutes nicht. Bei fortgesetztem Einleiten verschwinden die Oxyhämoglobinstreifen allmählich ohne dass das Reductionsband an ihre Stelle träte.
14. Stickoxyd verrückt die Blutbänder nicht, es schwächt sie nur ab. Reductionsmittel haben auf die so veränderten Bänder keinen Einfluss.
15. Halbstündiges Durchleiten von Stickoxydul durch Blut ändert dessen spectroskopisches Verhalten in keiner Weise ab. — Ebenso verhalten sich: Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Quecksilbermethyl.
16. Schweflige Säure zerstört nach kurzer Zeit die Oxyhämoglobinblutbänder, lässt an ihrer Stelle eine diffuse Absorption zurück und erzeugt ein Absorptionsband im Roth 667—638.
17. Wirkt Cyangas kürzere Zeit auf Blut ein, so wird das sichtbare Absorptionsspectrum desselben nicht verändert. Bleibt eine auf diese Weise mit Cyan behandelte Blutlösung stehen, so bildet sich darin Blausäure und die Oxyhämoglobinstreifen machen einem verwaschenen Absorptionsbande Platz. Bei längerem Durchleiten des Gases durch Blut wird dasselbe schwarzbraun und dicklich und lässt erst in grosser Verdünnung Licht durch.
18. Cyanwasserstoffdampf, bei gewöhnlicher Temperatur durch eine Blutlösung geleitet, verändert deren Spectrum nicht im Geringsten. Nach kurzem Erwärmen dieser Lösung auf 40° C. oder nach mehrstündigem Stehen derselben bei Zimmertemperatur lässt sie an Stelle der Oxyhämoglobinstreifen einen undeutlich begrenzten Absorptionsstreif 586—525 erkennen. Diese Lösungen trüben sich jedoch bald.
19. Amylnitrit zeigt nach kurzer Einwirkung auf Blut ein Absorptionsband 588—530. Dasselbe ist durch Schütteln mit Luft nicht mehr in die Oxyhämoglobinbänder überführbar.
20. Kakodyloxyddampf zerstört die beiden Blutbänder und die mit diesem Dampfe behandelte Lösung zeigt nur noch eine Absorption im Violett.«

Tabelle

zur

Umrechnung des Kaliumplatinchlorids ($2\,KCl, PtCl_4$) auf Kali (K_2O)

(Coefficient 0,19308.)

Zusammengestellt

von

Dr. phil. **Göltschke**

in Braunschweig.

Fresenius, Zeitschrift f. analyt. Chemie. XXXVII. Jahrgang. 7. Heft. (Besondere Beilage B.)

2 K Cl, Pt Cl_4 g	K_2O g	2 K Cl, Pt Cl_4 g	K_2O g	2 K Cl, Pt Cl_4 g	K_2O g	2 K Cl, Pt Cl_4 g	K_2O g
—	—	**0,0250**	**0,004827**	**0,0500**	**0,009654**	**0,0750**	**0,014481**
0,0005	**0,000097**	55	0.004924	05	0,009751	55	0,014578
10	0,000193	60	0,005020	10	0,009847	60	0,014674
15	0,000290	65	0,005117	15	0,009944	65	0,014771
20	0,000386	70	0,005213	20	0,010042	70	0,014867
25	0,000483	75	0,005310	25	0,010137	75	0,014964
30	0,000579	80	0,005406	30	0,010233	80	0,015060
35	0,000676	85	0,005503	35	0,010330	85	0,015157
40	0,000772	90	0,005599	40	0,010426	90	0,015253
45	0,000869	95	0,005696	45	0,010523	95	0.015350
0,0050	0,000965	**0,0800**	**0,005792**	**0,0550**	**0,010619**	**0,0800**	**0,015446**
55	0,001062	05	0,005889	55	0,010716	05	0,015543
60	0,001158	10	0,005985	60	0,010812	10	0,015639
65	0,001255	15	0,006082	65	0,010909	15	0,015736
70	0.001352	20	0,006179	70	0,011006	20	0,015833
75	0,001448	25	0,006275	75	0,011102	25	0,015929
80	0.001545	30	0.006372	80	0,011199	30	0,016026
85	0,001640	35	0,006468	85	0,011295	35	0,016122
90	0,001738	40	0.006565	90	0,011392	40	0,016219
95	0,001834	45	0,006661	95	0,011488	45	0,016315
0,0100	**0,001981**	**0,0850**	**0,006758**	**0,0600**	**0,011585**	**0,0850**	**0,016412**
05	0,002027	55	0,006854	05	0,011681	55	0,016508
10	0,002124	60	0.006951	10	0,011778	60	0,016605
15	0,002220	65	0,007047	15	0,011874	65	0,016701
20	0,002317	70	0,007144	20	0,011971	70	0,016798
25	0,002414	75	0,007241	25	0,012068	75	0,016895
30	0,002510	80	0.007337	30	0,012164	80	0,016991
35	0,002607	85	0,007434	35	0,012261	85	0,017088
40	0,002703	90	0,007530	40	0.012357	90	0,017184
45	0,002800	95	0,007627	45	0,012454	95	0,017281
0,0150	**0,002896**	**0,0400**	**0,007728**	**0,0650**	**0,012550**	**0,0900**	**0,017877**
55	0,002993	05	0,007820	55	0,012647	05	0,017474
60	0,003089	10	0,007916	60	0,012743	10	0,017570
65	0.003186	15	0.008013	65	0,012840	15	0.017667
70	0.003282	20	0.008109	70	0,012936	20	0,017763
75	0.003379	25	0,008206	75	0,013033	25	0,017860
80	0,003475	30	0.008302	80	0,013129	30	0,017956
85	0,003572	35	0,008399	85	0,013226	35	0,018053
90	0.003669	40	0,008496	90	0,013323	40	0,018150
95	0,003765	45	0.008592	95	0.013419	45	0,018246
0,0200	**0,003862**	**0,0450**	**0,008689**	**0,0700**	**0,013516**	**0,0950**	**0,018343**
05	0.003958	55	0.008785	05	0,013612	55	0.018439
10	0,004055	60	0,008882	10	0,013709	60	0.018536
15	0,004151	65	0,008978	15	0.013805	65	0,018632
20	0,004248	70	0,009075	20	0.013902	70	0,018729
25	0,004344	75	0.009171	25	0.013998	75	0.018825
30	0,004441	80	0.009268	30	0.014095	80	0,018922
35	0.004537	85	0.009364	35	0.014191	85	0.019018
40	0.004634	90	0.009461	40	0,014288	90	0,019115
45	0,004730	95	0,009558	45	0,014384	95	0,019211

2 KCl, PtCl$_4$	K_2O	2 KCl, PtCl$_4$	K_2O	2 KCl, PtCl$_4$	K_2O	2 KCl, PtCl$_4$	K_2O
g	*g*	*g*	*g*	*g*	*g*	*g*	*g*
0,1000	**0,019308**	**0,1250**	**0,024135**	**0,1500**	**0,028962**	**0,1750**	**0,033789**
05	0,019405	55	0,024232	05	0,029059	55	0,033886
10	0,019501	60	0,024328	10	0,029155	60	0,033982
15	0,019598	65	0,024425	15	0,029252	65	0,034079
20	0,019694	70	0,024521	20	0,029348	70	0,034175
25	0,019791	75	0,024618	25	0,029445	75	0,034272
30	0,019887	80	0,024714	30	0,029541	80	0,034368
35	0,019984	85	0,024811	35	0,029638	85	0,034465
40	0,020080	90	0,024907	40	0,029734	90	0,034561
45	0,020177	95	0,025004	45	0,029831	95	0,034658
0,1050	**0,020273**	**0,1300**	**0,025100**	**0,1550**	**0,029927**	**0,1800**	**0,034754**
55	0,020370	05	0,025197	55	0,030024	05	0,034851
60	0,020466	10	0,025293	60	0,030120	10	0,034947
65	0,020563	15	0,025390	65	0,030217	15	0,035044
70	0,020660	20	0,025487	70	0,030314	20	0,035141
75	0,020756	25	0,025583	75	0,030410	25	0,035237
80	0,020853	30	0,025680	80	0,030507	30	0,035334
85	0,020949	35	0,025776	85	0,030603	35	0,035430
90	0,021046	40	0,025872	90	0,030700	40	0,035527
95	0,021142	45	0,025969	95	0,030796	45	0,035623
0,1100	**0,021239**	**0,1350**	**0,026066**	**0,1600**	**0,030893**	**0,1850**	**0,035720**
05	0,021335	55	0,026162	05	0,030989	55	0,035816
10	0,021432	60	0,026259	10	0,031086	60	0,035913
15	0,021528	65	0,026355	15	0,031182	65	0,036009
20	0,021625	70	0,026452	20	0,031279	70	0,036106
25	0,021722	75	0,026549	25	0,031376	75	0,036203
30	0,021818	80	0,026645	30	0,031472	80	0,036299
35	0,021915	85	0,026742	35	0,031569	85	0,036396
40	0,022011	90	0,026838	40	0,031665	90	0,036492
45	0,022108	95	0,026935	45	0,031762	95	0,036589
0,1150	**0,022204**	**0,1400**	**0,027031**	**0,1650**	**0,031858**	**0,1900**	**0,036685**
55	0,022301	05	0,027128	55	0,031955	05	0,036782
60	0,022397	10	0,027224	60	0,032051	10	0,036878
65	0,022494	15	0,027321	65	0,032148	15	0,036975
70	0,022590	20	0,027417	70	0,032244	20	0,037071
75	0,022687	25	0,027514	75	0,032341	25	0,037168
80	0,022783	30	0,027610	80	0,032437	30	0,037264
85	0,022880	35	0,027707	85	0,032534	35	0,037361
90	0,022977	40	0,027804	90	0,032631	40	0,037458
95	0,023073	45	0,027900	95	0,032727	45	0,037554
0,1200	**0,023170**	**0,1450**	**0,027997**	**0,1700**	**0,032824**	**0,1950**	**0,037651**
05	0,023266	55	0,028093	05	0,032920	55	0,037747
10	0,023363	60	0,028190	10	0,033017	60	0,037844
15	0,023459	65	0,028286	15	0,033113	65	0,037940
20	0,023556	70	0,028383	20	0,033210	70	0,038037
25	0,023652	75	0,028479	25	0,033306	75	0,038133
30	0,023749	80	0,028576	30	0,033403	80	0,038230
35	0,023845	85	0,028672	35	0,033499	85	0,038326
40	0,023942	90	0,028769	40	0,033596	90	0,038423
45	0,024038	95	0,028865	45	0,033692	95	0,038519

2 K Cl, Pt Cl_4 g	K_2O g	2 K Cl, Pt Cl_4 g	K_2O g	2 K Cl, Pt Cl_4 g	K_2O g	2 K Cl, Pt Cl_4 g	K_2O g
0,2000	**0,038616**	**0,2250**	**0,043443**	**0,2500**	**0,048270**	**0,2750**	**0,053097**
05	0,038713	55	0,043540	05	0,048367	55	0,053194
10	0,038809	60	0,043636	10	0,048463	60	0,053290
15	0,038906	65	0,043733	15	0,048560	65	0,053387
20	0,039002	70	0,043829	20	0,048656	70	0,053483
25	0,039099	75	0,043926	25	0,048753	75	0,053580
30	0,039195	80	0,044022	30	0,048849	80	0,053676
35	0,039292	85	0,044119	35	0,048946	85	0,053773
40	0,039388	90	0,044215	40	0,049042	90	0,053869
45	0,039485	95	0,044312	45	0,049139	95	0,053966
0,2050	**0,039581**	**0,2300**	**0,044408**	**0,2550**	**0,049235**	**0,2800**	**0,054062**
55	0,039678	05	0,044505	55	0,049332	05	0,054159
60	0,039774	10	0,044601	60	0,049428	10	0,054255
65	0,039871	15	0,044698	65	0,049525	15	0,054352
70	0,039967	20	0,044795	70	0,049622	20	0,054449
75	0,040064	25	0,044891	75	0,049718	25	0,054545
80	0,040161	30	0,044988	80	0,049815	30	0,054642
85	0,040257	35	0,045084	85	0,049911	35	0,054738
90	0,040354	40	0,045181	90	0,050008	40	0,054835
95	0,040450	45	0,045277	95	0,050104	45	0,054931
0,2100	**0,040547**	**0,2350**	**0,045374**	**0,2600**	**0,050201**	**0,2850**	**0,055028**
05	0,040643	55	0,045470	05	0,050297	55	0,055124
10	0,040740	60	0,045567	10	0,050394	60	0,055221
15	0,040836	65	0,045663	15	0,050490	65	0,055317
20	0,040933	70	0,045760	20	0,050587	70	0,055414
25	0,041030	75	0,045857	25	0,050684	75	0,055511
30	0,041126	80	0,045953	30	0,050780	80	0,055607
35	0,041222	85	0,046050	35	0,050877	85	0,055704
40	0,041319	90	0,046146	40	0,050973	90	0,055800
45	0,041416	95	0,046243	45	0,051070	95	0,055897
0,2150	**0,041512**	**0,2400**	**0,046339**	**0,2650**	**0,051166**	**0,2900**	**0,055993**
55	0,041609	05	0,046436	55	0,051263	05	0,056090
60	0,041705	10	0,046532	60	0,051359	10	0,056186
65	0,041802	15	0,046629	65	0,051456	15	0,056283
70	0,041898	20	0,046725	70	0,051552	20	0,056379
75	0,041995	25	0,046822	75	0,051649	25	0,056476
80	0,042091	30	0,046918	80	0,051745	30	0,056572
85	0,042188	35	0,047015	85	0,051842	35	0,056669
90	0,042284	40	0,047112	90	0,051939	40	0,056766
95	0,042381	45	0,047208	95	0,052035	45	0,056862
0,2200	**0,042478**	**0,2450**	**0,047305**	**0,2700**	**0,052132**	**0,2950**	**0,056959**
05	0,042574	55	0,047401	05	0,052228	55	0,057055
10	0,042671	60	0,047498	10	0,052325	60	0,057152
15	0,042767	65	0,047594	15	0,052421	65	0,057248
20	0,042864	70	0,047691	20	0,052518	70	0,057345
25	0,042960	75	0,047787	25	0,052614	75	0,057441
30	0,043057	80	0,047884	30	0,052711	80	0,057538
35	0,043153	85	0,047980	35	0,052807	85	0,057634
40	0,043250	90	0,048077	40	0,052904	90	0,057731
45	0,045346	95	0,048173	45	0,053000	95	0,057827

$2KCl, PtCl_4$	K_2O	$2KCl, PtCl_4$	K_2O	$2KCl, PtCl_4$	K_2O	$2KCl, PtCl_4$	K_2O
g	*g*	*g*	*g*	*g*	*g*	*g*	*g*
0,8000	**0,057924**	**0,8250**	**0,062751**	**0,8500**	**0,067578**	**0,8750**	**0,072405**
05	0,058021	55	0,062848	05	0,067675	55	0,072502
10	0,058117	60	0,062944	10	0,067771	60	0,072598
15	0,058214	65	0,063041	15	0,067868	65	0,072695
20	0,058310	70	0,063137	20	0,067964	70	0,072791
25	0,058407	75	0,063234	25	0,068061	75	0,072888
30	0,058503	80	0,063330	30	0,068157	80	0,072984
35	0,058600	85	0,063427	35	0,068254	85	0,073081
40	0,058696	90	0,063523	40	0,068350	90	0,073177
45	0,058793	95	0,063620	45	0,068447	95	0,073274
0,8050	**0,058889**	**0,8300**	**0,063716**	**0,8550**	**0,068543**	**0,8800**	**0,073370**
55	0,058986	05	0,063813	55	0,068640	05	0,073467
60	0,059082	10	0,063909	60	0,068736	10	0,073563
65	0,059179	15	0,064006	65	0,068833	15	0,073660
70	0,059276	20	0,064103	70	0,068930	20	0,073757
75	0,059372	25	0,064199	75	0,069026	25	0,073853
80	0,059469	30	0,064296	80	0,069123	30	0,073950
85	0,059565	35	0,064392	85	0,069219	35	0,074046
90	0,059662	40	0,064489	90	0,069316	40	0,074143
95	0,059758	45	0,064585	95	0,069412	45	0,074239
0,8100	**0,059855**	**0,8350**	**0,064682**	**0,8600**	**0,069509**	**0,8850**	**0,074336**
05	0,059951	55	0,064778	05	0,069605	55	0,074432
10	0,060048	60	0,064875	10	0,069702	60	0,074529
15	0,060144	65	0,064971	15	0,069798	65	0,074625
20	0,060241	70,	065068	20	0,069895	70	0,074722
25	0,060338	75	0,065165	25	0,069992	75	0,074819
30	0,060434	80	0,065261	30	0,070088	80	0,074915
35	0,060531	85	0,065358	35	0,070185	85	0,075012
40	0,060627	90	0,065454	40	0,070281	90	0,075108
45	0,060724	95	0,065551	45	0,070378	95	0,075205
0,8150	**0,060820**	**0,8400**	**0,065647**	**0,8650**	**0,070474**	**0,8900**	**0,075301**
55	0,060917	05	0,065744	55	0,070571	05	0,075398
60	0,061013	10	0,065840	60	0,070667	10	0,075494
65	0,061110	15	0,065937	65	0,070764	15	0,075591
70	0,061206	20	0,066033	70	0,070860	20	0,075687
75	0,061303	25	0,066130	75	0,070957	25	0,075784
80	0,061399	30	0,066226	80	0,071053	30	0,075880
85	0,061496	35	0,066323	85	0,071150	35	0,075977
90	0,061593	40	0,066420	90	0,071247	40	0,076074
95	0,061689	45	0,066516	95	0,071343	45	0,076170
0,8200	**0,061786**	**0,8450**	**0,066613**	**0,8700**	**0,071440**	**0,8950**	**0,076267**
05	0,061882	55	0,066709	05	0,071536	55	0,076363
10	0,061979	60	0,066806	10	0,071633	60	0,076460
15	0,062075	65	0,066902	15	0,071729	65	0,076556
20	0,062172	70	0,066999	20	0,071826	70	0,076653
25	0,062268	75	0,067095	25	0,071922	75	0,076749
30	0,062365	80	0,067192	30	0,072019	80	0,076846
35	0,062461	85	0,067288	35	0,072115	85	0,076942
40	0,062558	90	0,067386	40	0,072212	90	0,077039
45	0,062654	95	0,067481	45	0,072308	95	0,077135

$2\,KCl, PtCl_4$ g	K_2O g	$2\,KCl, PtCl_4$ g	K_2O g	$2\,KCl, PtCl_4$ g	K_2O g	$2\,KCl, PtCl_4$ g	K_2O g
0,4000	**0,077282**	**0,4250**	**0,082059**	**0,4500**	**0,086886**	**0,4750**	**0,091718**
05	0,077329	55	0,082156	05	0,086983	55	0,091810
10	0,077425	60	0,082252	10	0,087079	60	0,091906
15	0,077522	65	0,082349	15	0,087176	65	0,092003
20	0,077618	70	0,082445	20	0,087272	70	0,092099
25	0,077715	75	0,082542	25	0,087369	75	0,092196
30	0,077811	80	0,082638	30	0,087465	80	0,092292
35	0,077908	85	0,082735	35	0,087562	85	0,092389
40	0,078004	90	0,082831	40	0,087659	90	0,092485
45	0,078101	95	0,082928	45	0,087755	95	0,092582
0,4050	**0,078197**	**0,4300**	**0,083024**	**0,4550**	**0,087851**	**0,4800**	**0,092678**
55	0,078294	05	0,083121	55	0,087948	05	0,092775
60	0,078390	10	0,083217	60	0,088044	10	0,092871
65	0,078487	15	0,083314	65	0,088141	15	0,092968
70	0,078584	20	0,083411	70	0,088238	20	0,093065
75	0,078680	25	0,083507	75	0,088334	25	0,093161
80	0,078777	30	0,083604	80	0,088431	30	0,093258
85	0,078873	35	0,083700	85	0,088527	35	0,093354
90	0,078970	40	0,083797	90	0,088624	40	0,093451
95	0,079066	45	0,083893	95	0,088720	45	0,093547
0,4100	**0,079163**	**0,4350**	**0,083990**	**0,4600**	**0,088817**	**0,4850**	**0,093644**
05	0,079259	55	0,084086	05	0,088913	55	0,093740
10	0,079356	60	0,084183	10	0,089010	60	0,093837
15	0,079452	65	0,084279	15	0,089106	65	0,093933
20	0,079549	70	0,084376	20	0,089203	70	0,094030
25	0,079646	75	0,084472	25	0,089300	75	0,094127
30	0,079742	80	0,084569	30	0,089396	80	0,094223
35	0,079839	85	0,084666	35	0,089493	85	0,094320
40	0,079935	90	0,084762	40	0,089589	90	0,094416
45	0,080032	95	0,084859	45	0,089686	95	0,094513
0,4150	**0,080128**	**0,4400**	**0,084955**	**0,4650**	**0,089782**	**0,4900**	**0,094609**
55	0,080225	05	0,085052	55	0,089879	05	0,094706
60	0,080321	10	0,085148	60	0,089975	10	0,094802
65	0,080418	15	0,085245	65	0,090072	15	0,094899
70	0,080514	20	0,085341	70	0,090168	20	0,094995
75	0,080611	25	0,085438	75	0,090265	25	0,095092
80	0,080707	30	0,085534	80	0,090361	30	0,095188
85	0,080804	35	0,085631	85	0,090458	35	0,095285
90	0,080901	40	0,085728	90	0,090555	40	0,095382
95	0,080997	45	0,085824	95	0,090651	45	0,095478
0,4200	**0,081094**	**0,4450**	**0,085921**	**0,4700**	**0,090748**	**0,4950**	**0,095575**
05	0,081190	55	0,086017	05	0,090844	55	0,095671
10	0,081287	60	0,086114	10	0,090941	60	0,095768
15	0,081383	65	0,086210	15	0,091037	65	0,095864
20	0,081480	70	0,086307	20	0,091134	70	0,095961
25	0,081576	75	0,086403	25	0,091230	75	0,096057
30	0,081673	80	0,086500	30	0,091327	80	0,096154
35	0,081769	85	0,086596	35	0,091423	85	0,096250
40	0,081866	90	0,086693	40	0,091520	90	0,096347
45	0,081962	95	0,086789	45	0,091616	95	0,096443

2 K Cl, Pt Cl₄	K₂O	2 K Cl, Pt Cl₄	K₂O	2 K Cl, Pt Cl₄	K₂O	2 K Cl. Pt Cl₄	K₂O
g	*g*	*g*	*g*	*g*	*g*	*g*	*g*
0,5000	**0,096540**	**0,5250**	**0,101367**	**0,5500**	**0,106194**	**0,5750**	**0,111021**
05	0,096637	55	0,101464	05	0,106291	55	0,111118
10	0,096733	60	0,101560	10	0,106387	60	0,111214
15	0,096830	65	0,101657	15	0,106484	65	0,111311
20	0,096926	70	0,101753	20	0,106580	70	0,111407
25	0,097023	75	0,101850	25	0,106677	75	0,111504
30	0,097119	80	0,101946	30	0,106773	80	0,111600
35	0,097216	85	0,102043	35	0,106870	85	0,111697
40	0,097312	90	0,102139	40	0,106966	90	0,111793
45	0,097409	95	0,102236	45	0,107063	95	0,111890
0,5050	**0,097505**	**0,5300**	**0,102332**	**0,5550**	**0,107159**	**0,5800**	**0,111986**
55	0,097602	05	0,102429	55	0,107256	05	0,112083
60	0,097698	10	0,102525	60	0,107352	10	0,112179
65	0,097795	15	0,102622	65	0,107449	15	0,112276
70	0,097892	20	0,102719	70	0,107546	20	0,112373
75	0,097988	25	0,102815	75	0,107642	25	0,112469
80	0,098085	30	0,102912	80	0,107739	30	0,112566
85	0,098181	35	0,103008	85	0,107835	35	0,112662
90	0,098278	40	0,103105	90	0,107932	40	0,112759
95	0,098374	45	0,103201	95	0,108028	45	0,112855
0,5100	**0,098471**	**0,5350**	**0,103298**	**0,5600**	**0,108125**	**0,5850**	**0,112952**
05	0,098567	55	0,103394	05	0,108221	55	0,113048
10	0,098664	60	0,103491	10	0,108318	60	0,113145
15	0,098760	65	0,103587	15	0,108414	65	0,113241
20	0,098857	70	0,103684	20	0,108511	70	0,113338
25	0,098954	75	0,103781	25	0,108608	75	0,113435
30	0,099050	80	0,103877	30	0,108704	80	0,113531
35	0,099147	85	0,103974	35	0,108801	85	0,113628
40	0,099243	90	0,104070	40	0,108897	90	0,113724
45	0,099340	95	0,104167	45	0,108994	95	0,113821
0,5150	**0,099436**	**0,5400**	**0,104263**	**0,5650**	**0,109090**	**0,5900**	**0,113917**
55	0,099533	05	0,104360	55	0,109187	05	0,114014
60	0,099629	10	0,104456	60	0,109283	10	0,114110
65	0,099726	15	0,104553	65	0,109380	15	0,114207
70	0,099822	20	0,104649	70	0,109476	20	0,114303
75	0,099919	25	0,104746	75	0,109573	25	0,114400
80	0,100015	30	0,104842	80	0,109669	30	0,114496
85	0,100112	35	0,104939	85	0,109766	35	0,114593
90	0,100209	40	0,105036	90	0,109863	40	0,114690
95	0,100305	45	0,105132	95	0,109959	45	0,114786
0,5200	**0,100402**	**0,5450**	**0,105229**	**0,5700**	**0,110056**	**0,5950**	**0,114883**
05	0,100498	55	0,105325	05	0,110152	55	0,114979
10	0,100595	60	0,105422	10	0,110249	60	0,115076
15	0,100691	65	0,105518	15	0,110345	65	0,115172
20	0,100788	70	0,105615	20	0,110442	70	0,115269
25	0,100884	75	0,105711	25	0,110538	75	0,115365
30	0,100981	80	0,105808	30	0,110635	80	0,115462
35	0,101077	85	0,105904	35	0,110731	85	0,115558
40	0,101174	90	0,106001	40	0,110828	90	0,115654
45	0,101270	95	0,106097	45	0,110924	96	0,115751

2 KCl, Pt Cl$_4$	K_2O	2 KCl, Pt Cl$_4$	K_2O	2 KCl, Pt Cl$_4$	K_2O	2 KCl, Pt Cl$_4$	K_2O
g	*g*	*g*	*g*	*g*	*g*	*g*	*g*
0,6000	**0,115848**	**0,6250**	**0,120675**	**0,6500**	**0,125502**	**0,6750**	**0,130329**
05	0,115945	55	0,120772	05	0,125599	55	0,130426
10	0,116041	60	0,120868	10	0,125695	60	0,130522
15	0,116138	65	0,120965	15	0,125792	65	0,130619
20	0,116234	70	0,121061	20	0,125888	70	0,130715
25	0,116331	75	0,121158	25	0,125985	75	0,130812
30	0,116427	80	0,121254	30	0,126081	80	0,130908
35	0,116524	85	0,121351	35	0,126178	85	0,131005
40	0,116620	90	0,121447	40	0,126274	90	0,131101
45	0,116717	95	0,121544	45	0,126371	95	0,131198
0,6050	**0,116813**	**0,6300**	**0,121640**	**0,6550**	**0,126467**	**0,6800**	**0,131294**
55	0,116910	05	0,121737	55	0,126564	05	0,131391
60	0,117006	10	0,121833	60	0,126660	10	0,131487
65	0,117103	15	0,121930	65	0,126757	15	0,131584
70	0,117200	20	0,122026	70	0,126854	20	0,131681
75	0,117296	25	0,122123	75	0,126950	25	0,131777
80	0,117393	30	0,122220	80	0,127047	30	0,131874
85	0,117489	35	0,122316	85	0,127143	35	0,131970
90	0,117586	40	0,122413	90	0,127240	40	0,132067
95	0,117682	45	0,122509	95	0,127336	45	0,132163
0,6100	**0,117779**	**0,6350**	**0,122606**	**0,6600**	**0,127433**	**0,6850**	**0,132260**
05	0,117875	55	0,122702	05	0,127529	55	0,132356
10	0,117972	60	0,122799	10	0,127626	60	0,132453
15	0,118068	65	0,122895	15	0,127722	65	0,132549
20	0,118165	70	0,122992	20	0,127819	70	0,132646
25	0,118262	75	0,123089	25	0,127916	75	0,132743
30	0,118358	80	0,123185	30	0,128012	80	0,132839
35	0,118455	85	0,123282	35	0,128109	85	0,132936
40	0,118551	90	0,123378	40	0,128205	90	0,133032
45	0,118648	95	0,123475	45	0,128302	95	0,133129
0,6150	**0,118744**	**0,6400**	**0,123571**	**0,6650**	**0,128398**	**0,6900**	**0,133225**
55	0,118841	05	0,123668	55	0,128495	05	0,133322
60	0,118937	10	0,123764	60	0,128591	10	0,133418
65	0,119034	15	0,123861	65	0,128688	15	0,133515
70	0,119130	20	0,123957	70	0,128784	20	0,133611
75	0,119227	25	0,124054	75	0,128881	25	0,133708
80	0,119323	30	0,124150	80	0,128977	30	0,133804
85	0,119420	35	0,124247	85	0,129074	35	0,133901
90	0,119517	40	0,124344	90	0,129171	40	0,133998
95	0,119613	45	0,124440	95	0,129267	45	0,134094
0,6200	**0,119710**	**0,6450**	**0,124537**	**0,6700**	**0,129364**	**0,6950**	**0,134191**
05	0,119806	55	0,124633	05	0,129460	55	0,134287
10	0,119903	60	0,124730	10	0,129557	60	0,134384
15	0,119999	65	0,124826	15	0,129653	65	0,134480
20	0,120096	70	0,124923	20	0,129750	70	0,134577
25	0,120192	75	0,125019	25	0,129846	75	0,134673
30	0,120289	80	0,125116	30	0,129943	80	0,134770
35	0,120385	85	0,125212	35	0,130039	85	0,134866
40	0,120482	90	0,125309	40	0,130136	90	0,134963
45	0,120578	95	0,125405	45	0,130232	95	0,135059

2 K Cl, Pt Cl$_4$ g	K_2O g	2 K Cl, Pt Cl$_4$ g	K_2O g	2 K Cl, Pt Cl$_4$ g	K_2O g	2 K Cl, Pt Cl$_4$ g	K_2O g
0,7000	**0,135156**	**0,7250**	**0,139988**	**0,7500**	**0,144810**	**0,7750**	**0,149637**
05	0,135253	55	0,140080	05	0,144907	55	0,149734
10	0,135349	60	0,140176	10	0,145003	60	0,149830
15	0,135446	65	0,140273	15	0,145100	65	0,149927
20	·0,135542	70	0,140369	20	0,145196	70	0,150023
25	0,135639	75	0,140466	25	0,145293	75	0,150120
30	0,135735	80	0,140562	30	0,145389	80	0,150216
35	0,135832	85	0,140659	35	0,145486	85	0,150313
40	0,135928	90	0,140755	40	0,145582	90	0,150409
45	0,136025	95	0,140852	45	0,145679	95	0,150506
0,7050	**0,136121**	**0,7300**	**0,140948**	**0,7550**	**0,145775**	**0,7800**	**0,150602**
55	0,136218	05	0,141045	55	0,145872	05	0,150699
60	0,136314	10	0,141142	60	0,145968	10	0,150795
65	0,136411	15	0,141238	65	0,146065	15	0,150892
70	0,136508	20	0,141335	70	0,146162	20	0,150989
75	0,136604	25	0,141431	75	0,146258	25	0,151085
80	0,136701	30	0,141528	80	0,146355	30	0,151182
85	0,136797	35	0,141624	85	0,146451	35	0,151278
90	0,136894	40	0,141721	90	0,146548	40	0,151374
95	0,136990	45	0,141817	95	0,146644	45	0,151471
0,7100	**0,137087**	**0,7350**	**0,141914**	**0,7600**	**0,146741**	**0,7850**	**0,151568**
05	0,137183	55	0,142010	05	0,146837	55	0,151664
10	0,137280	60	0,142107	10	0,146934	60	0,151761
15	0,137376	65	0,142203	15	0,147030	65	0,151857
20	0,137473	70	0,142300	20	0,147127	70	0,151954
25	0,137570	75	0,142397	25	0,147224	75	0,152051
30	0,137666	80	0,142493	30	0,147320	80	0,152147
35	0,137763	85	0,142590	35	0,147417	85	0,152244
40	0,137859	90	0,142686	40	0,147513	90	0,152340
45	0,137956	95	0,142783	45	0,147610	95	0,152437
0,7150	**0,138052**	**0,7400**	**0,142879**	**0,7650**	**0,147706**	**0,7900**	**0,152533**
55	0,138149	05	0,142976	55	0,147803	05	0,152630
60	0,138245	10	0,143072	60	0,147899	10	0,152726
65	0,138342	15	0,143169	65	0,147996	15	0,152823
70	0,138438	20	0,143265	70	0,148092	20	0,152919
75	0,138535	25	0,143362	75	0,148189	25	0,153016
80	0,138631	30	0,143458	80	0,148285	30	0,153112
85	0,138728	35	0,143555	85	0,148382	35	0,153209
90	0,138825	40	0,143652	90	0,148479	40	0,153306
95	0,138921	45	0,143748	95	0,148575	45	0,153402
0,7200	**0,139018**	**0,7450**	**0,143845**	**0,7700**	**0,148672**	**0,7950**	**0,153499**
05	0,139114	55	0,143941	05	0,148768	55	0,153595
10	0,139211	60	0,144038	10	0,148865	60	0,153692
15	0,139307	65	0,144134	15	0,148961	65	0,153788
20	0,139404	70	0,144231	20	0,149058	70	0,153885
25	0,139500	75	0,144327	25	0,149154	75	0,153981
30	0,139597	80	0,144424	30	0,149251	80	0,154078
35	0,139693	85	0,144520	35	0,149347	85	0,154174
40	0,139790	90	0,144617	40	0,149444	90	0,154271
45	0,139886	95	0,144713	45	0,149540	95	0,154367

$2\,KCl, PtCl_4$	K_2O	$2\,KCl, PtCl_4$	K_2O	$2\,KCl, PtCl_4$	K_2O	$2\,KCl, PtCl_4$	K_2O
g	*g*	*g*	*g*	*g*	*g*	*g*	*g*
0,8000	**0,154464**	**0,8250**	**0,159291**	**0,8500**	**0,164118**	**0,8750**	**0,168945**
05	0,154561	55	0,159388	05	0,164215	55	0,169042
10	0,154657	60	0,159484	10	0,164311	60	0,169138
15	0,154754	65	0,159581	15	0,164408	65	0,169235
20	0,154850	70	0,159677	20	0,164504	70	0,169331
25	0,154947	75	0,159774	25	0,164601	75	0,169428
30	0,155043	80	0,159870	30	0,164697	80	0,169524
35	0,155140	85	0,159967	35	0,164794	85	0,169621
40	0,155236	90	0,160063	40	0,164890	90	0,169717
45	0,155333	95	0,160160	45	0,164987	95	0,169814
0,8050	**0,155429**	**0,8300**	**0,160256**	**0,8550**	**0,165083**	**0,8800**	**0,169910**
55	0,155526	05	0,160353	55	0,165180	05	0,170007
60	0,155622	10	0,160449	60	0,165276	10	0,170103
65	0,155719	15	0,160546	65	0,165373	15	0,170200
70	0,155816	20	0,160643	70	0,165470	20	0,170297
75	0,155912	25	0,160739	75	0,165566	25	0,170393
80	0,156009	30	0,160836	80	0,165663	30	0,170490
85	0,156105	35	0,160932	85	0,165759	35	0,170586
90	0,156202	40	0,161029	90	0,165856	40	0,170683
95	0,156298	45	0,161125	95	0,165952	45	0,170779
0,8100	**0,156395**	**0,8350**	**0,161222**	**0,8600**	**0,166049**	**0,8850**	**0,170876**
05	0,156491	55	0,161318	05	0,166145	55	0,170972
10	0,156588	60	0,161415	10	0,166242	60	0,171069
15	0,156684	65	0,161511	15	0,166338	65	0,171165
20	0,156781	70	0,161608	20	0,166435	70	0,171262
25	0,156878	75	0,161705	25	0,166532	75	0,171359
30	0,156974	80	0,161801	30	0,166628	80	0,171455
35	0,157071	85	0,161898	35	0,166725	85	0,171552
40	0,157167	90	0,161994	40	0,166821	90	0,171648
45	0,157264	95	0,162091	45	0,166918	95	0,171745
0,8150	**0,157360**	**0,8400**	**0,162187**	**0,8650**	**0,167014**	**0,8900**	**0,171841**
55	0,157457	05	0,162284	55	0,167111	05	0,171938
60	0,157553	10	0,162380	60	0,167207	10	0,172034
65	0,157650	15	0,162477	65	0,167304	15	0,172131
70	0,157746	20	0,162573	70	0,167400	20	0,172228
75	0,157843	25	0,162670	75	0,167497	25	0,172324
80	0,157939	30	0,162766	80	0,167593	30	0,172420
85	0,158036	35	0,162863	85	0,167690	35	0,172517
90	0,158133	40	0,162960	90	0,167787	40	0,172614
95	0,158229	45	0,163056	95	0,167883	45	0,172710
0,8200	**0,158326**	**0,8450**	**0,163153**	**0,8700**	**0,167980**	**0,8950**	**0,172807**
05	0,158422	55	0,163249	05	0,168076	55	0,172903
10	0,158519	60	0,163346	10	0,168173	60	0,173000
15	0,158615	65	0,163442	15	0,168269	65	0,173096
20	0,158712	70	0,163539	20	0,168366	70	0,173193
25	0,158808	75	0,163635	25	0,168462	75	0,173289
30	0,158905	80	0,163732	30	0,168559	80	0,173386
35	0,159001	85	0,163828	35	0,168655	85	0,173482
40	0,159098	90	0,163925	40	0,168752	90	0,173579
45	0,159194	95	0,164021	45	0,168848	95	0,173675

2 K Cl, Pt Cl_4 g	K_2O g	2 K Cl, Pt Cl_4 g	K_2O g	2 K Cl, Pt Cl_4 g	K_2O g	2 K Cl, Pt Cl_4 g	K_2O g
0,9000	**0,173772**	**0,9250**	**0,178599**	**0,9500**	**0,183426**	**0,9750**	**0,188253**
05	0,173869	55	0,178696	05	0,183523	55	0.188350
10	0,173965	60	0,178792	10	0,183619	60	0,188446
15	0,174062	65	0,178889	15	0,183716	65	0,188543
20	0,174158	70	0,178985	20	0,183812	70	0,188639
25	0,174255	75	0,179082	25	0,183909	75	0,188736
30	0,174351	80	0,179178	30	0,184005	80	0,188832
35	0,174448	85	0,179275	35	0,184102	85	0,188929
40	0,174544	90	0,179371	40	0,184198	90	0,189025
45	0,174641	95	0,179469	45	0,184295	95	0,189122
0,9050	**0,174737**	**0,9300**	**0,179564**	**0,9550**	**0,184391**	**0,9800**	**0,189218**
55	0,174834	05	0,179661	55	0,184488	05	0,189315
60	0,174930	10	0,179757	60	0,184584	10	0,189411
65	0,175027	15	0,179854	65	0,184681	15	0,189508
70	0,175124	20	0,179951	70	0,184778	20	0,189605
75	0.175220	25	0,180047	75	0,184874	25	0,189701
80	0,175317	30	0,180144	80	0.184971	30	0,189798
85	0,175413	35	0,180240	85	0,185067	35	0,189894
90	0,175510	40	0,180337	90	0,185164	40	0,189991
95	0,175606	45	0,180433	95	0,185260	45	0,190087
0,9100	**0,175703**	**0,9350**	**0,180530**	**0,9600**	**0,185357**	**0,9850**	**0,190184**
05	0,175799	55	0,180626	05	0,185453	55	0,190280
10	0,175896	60	0,180723	10	0,185550	60	0,190377
15	0,175992	65	0,180819	15	0.185646	65	0,190473
20	0,176089	70	0,180916	20	0,185743	70	0,190570
25	0,176186	75	0,181013	25	0,185840	75	0,190667
30	0,176282	80	0.181109	30	0,185936	80	0,190763
35	0,176379	85	0.181206	35	0,186033	85	0,190860
40	0,176475	90	0,181302	40	0,186129	90	0,190956
45	0,176572	95	0,181399	45	0.186226	95	0,191053
0,9150	**0,176668**	**0,9400**	**0,181495**	**0,9650**	**0,186322**	**0,9900**	**0,191149**
55	0,176765	05	0,181592	55	0,186419	05	0,191246
60	0,176861	10	0,181688	60	0,186515	10	0,191342
65	0,176958	15	0,181785	65	0,186612	15	0,191439
70	0,177054	20	0.181881	70	0,186709	20	0,191535
75	0,177151	25	0,181978	75	0,186805	25	0,191632
80	0,177247	30	0,182074	80	0,186901	30	0,191728
85	0,177344	35	0,182171	85	0,186998	35	0,191825
90	0,177441	40	0,182268	90	0.187095	40	0,191922
95	0,177537	45	0,182364	95	0.187191	45	0,192018
0,9200	**0,177634**	**0,9450**	**0,182461**	**0,9700**	**0,187288**	**0,9950**	**0,192115**
05	0.177730	55	0,182557	05	0,187384	55	0,192211
10	0,177827	60	0,182654	10	0,187481	60	0,192308
15	0 177923	65	0,182750	15	0,187577	65	0,192404
20	0,178020	70	0,182847	20	0,187674	70	0,192501
25	0,178116	75	0,182943	25	0,187770	75	0,192597
30	0,178213	80	0.183040	30	0,187867	80	0,192694
35	0.178309	85	0,183136	35	0,187963	85	0,192790
40	0,178406	90	0,183233	40	0,188060	90	0,192887
45	0,178502	95	0,183329	45	0,188156	95	0.192983
						1,0000	**0,193080**

Ueber die Bestimmung der Weinsäure neben Citronensäure.

Von

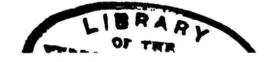
Arthur Bornträger.

In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit[1]) über »Analysen einiger sogenannten Citronenconserven« habe ich kurz migetheilt, in welcher Weise ich die Bestimmung der Weinsäure neben Citronensäure in zweien der untersuchten Muster ausgeführt habe. Ich löste 20 *g* jener Conserven, welche etwa 16—17 *g* Weinsäure plus Citronensäure in 100 *g* enthielten, in Wasser auf, neutralisirte mit Kalilauge, fügte 5 *g* Chlorkalium hinzu und brachte auf etwa 50 *cc*. Sodann fügte ich 5 *g* Citronensäure in 50 procentiger Lösung hinzu, rührte bis zum Auftreten des Bitartratniederschlages und filtrirte diesen am folgenden Tage ab, um ihn vollständig mit einer täglich frisch hergestellten, mit Weinstein gesättigten, 10 procentigen Chlorkaliumlösung[2]) und sodann noch zweimal mit reiner 10 procentiger Chlorkaliumlösung auszuwaschen. Schliesslich wurde die Fällung in der Hitze mit einer auf chemisch reines Kaliumbitartrat gestellten Lauge titrirt.

Dieses Verfahren stützt sich auf die Warington'sche,[3]) von Grosjean[4]) und von mir[5]) modificirte Methode zur Bestimmung der Weinsäure in Weinhefen und Weinsteinen. Nur ist bei Untersuchung der Conserven die Zersetzung der Calciumsalze durch oxalsaures Kalium fortgefallen, da jene Producte bloss Spuren von Calcium aufzuweisen hatten.

---

[1]) Zeitschrift f. die Unters. der Nahrungs- und Genussmittel 1898 S. 225.
[2]) Diese Zeitschrift **26**, 699 (1887).
[3]) Journal of the chemical Society **28**, 973 (1875).
[4]) Daselbst **35**, 341 (1879); diese Zeitschrift **19**, 373 (1880).
[5]) Diese Zeitschrift **25**, 327 (1886); **26**, 699 (1887); siehe auch Klein, daselbst **24**, 379 (1885).



Schon in der ersten meiner Arbeiten über die Bestimmung der Weinsäure hatte ich den Einfluss der vorhandenen Mengen von Weinsäure, citronensaurem Kalium und freier Citronensäure auf die Resultate der Weinsäurebestimmung hervorgehoben. Es handelte sich nun darum, festzustellen, bei welchen gegenseitigen Mengenverhältnissen jener Substanzen sich die Feststellung der vorhandenen Quantitäten Weinsäure mit hinreichender Genauigkeit ausführen lasse.

Bei den diesbezüglichen Untersuchungen bin ich einerseits von chemisch reinem Kaliumbitartrat [1]) und andererseits von Merck's »Acidum citricum albissimum crystallisatum pro analysi« ausgegangen. Gleiche Mengen des verwendeten Bitartrats verbrauchten in der Hitze direct das nämliche (theoretische) Volumen Normallauge wie nach dem Verkohlen Normalsalzsäure [2]). Ferner war das Product frei von Chloriden, Sulfaten, Calciumsalzen u. s. w.; es war also rein, wie nach seiner Herstellungsweise aus Trommsdorff's weissem Weinsteinrahm auch zu erwarten gewesen war. Um zu erfahren, ob die Citronensäure gegen alles Erwarten etwa weinsäurehaltig wäre, habe ich dieselbe nach den Methoden von Mohler, [3]) Crismer [4]) und Denigès [5]) untersucht. Während es mir gelungen ist, nach diesen Verfahren einen absichtlich zugesetzten Gehalt von 1 % Weinsäure deutlich nachzuweisen, hat obige Citronensäure bei sämmtlichen Proben ein durchaus negatives Resultat ergeben. Mit geringeren Zusätzen als 1 % Weinsäure habe ich nicht gearbeitet, doch sollen die Reactionen der genannten Autoren eine viel grössere Empfindlichkeit besitzen.

Wie aus meiner ersten Abhandlung (1886) über die Bestimmung der Weinsäure hervorgeht, hat eine Lösung von 10 *g* Chlorkalium und 2,5 *g* wasserfreiem, neutralem citronensauren Kalium in 100 *cc* bei gewöhnlicher Temperatur 1 *g* Kaliumbitartrat vollständig gelöst zu erhalten vermocht. Viel kleiner ist dagegen die Löslichkeit des

---

[1]) Diese Zeitschrift **25**, 333 (1886); **26**, 699 (1887); **31**, 56 (1892); Zeitschrift f. angew. Chemie 1894, S. 54.

[2]) Mit bei 100° getrocknetem isländischem Doppelspath controlirt.

[3]) Bull. de la soc. chim. de Paris (3. Sér.) **4**, 728 (1890); diese Zeitschrift **30**, 620 (1891).

[4]) Daselbst **6**, 23 (1891); diese Zeitschrift **32**, 96 (1893).

[5]) Journal of the chemical Society **70**, Part II, S. 80 (1896); diese Zeitschrift **35**, 588 (1896).

Bitartrats in einer etwa 2,5 % Citronensäure enthaltenden 10 procentigen Chlorkaliumlösung gewesen. Bei gleichzeitiger Anwesenheit obiger Mengen von citronensaurem Kalium und Citronensäure ist die Löslichkeit des Weinsteins in einer 10 procentigen Chlorkaliumlösung eine noch geringere gewesen als bei blosser Gegenwart der Citronensäure.

Aus Tabelle XIX jener ersten Arbeit, ebenso wie aus Tabelle XXII der nachfolgenden (1887), war ferner hervorgegangen, dass aus einer neutralisirten Flüssigkeit, welche, neben 1,5—4 *g* Kaliumbitartrat[1]) und 5 *g* Chlorkalium, 1,5 *g* neutrales Kaliumoxalat in 55 *cc* enthielt, durch 3 *g* Citronensäure bei 10 Minuten währendem Rühren und dem Filtriren nach ½ stündigem Stehenlassen oder bei kurzem Rühren und dem Filtriren am folgenden Tage, worauf die Niederschläge mit einer für jeden Tag frisch bereiteten, mit Weinstein gesättigten 10 procentigen Chlorkaliumlösung vollständig ausgewaschen wurden, sich 99,41 bis 99,72 % des angewandten Kaliumbitartrats wiederfinden liessen.

Es handelte sich nun darum, zu untersuchen, ob auch bei Abwesenheit des oxalsauren Kaliums[2]) und bei Gegenwart wechselnder Mengen von citronensaurem Kalium sich befriedigende Resultate ergeben würden, und zwar auch hier unter Zusatz von 3 *g* Citronensäure zu den neutralisirten Flüssigkeiten. Da ich aber zu untersuchen wünschte, ob selbst geringe Mengen Weinsäure sich neben viel Citronensäure auf Grund der erwähnten Methode genau bestimmen lassen, so habe ich auch nur 0,5 und 1 *g* Kaliumbitartrat in Anwendung gebracht.

Es ist nun meine Absicht gewesen, Gemische von 0,5 bis 5 *g* Citronensäure, 0,5 bis 4 *g* chemisch reinem Bitartrat und 5 *g* Chlorkalium mit Kalilauge in der Hitze zu neutralisiren, die erkalteten Flüssigkeiten auf etwa 50 *cc* zu bringen und mit 6 *cc* einer 50 procentigen Citronensäurelösung bis zum Auftreten des Weinsteinniederschlages zu rühren, am folgenden Tage zu filtriren, die Fällungen in der angegebenen Weise (zuletzt zweimal mit reiner 10 procentiger Chlorkaliumlösung) zu waschen und, je nach den Umständen, mit $^1/_{10}$- oder $^1/_1$-Normallauge in der Hitze zu titriren. Es stellte sich indessen heraus, dass bei einem Gehalte von 5 *g* Citronensäure in der selbst nur 0,5 *g*

---

[1]) Etwa 1,2 bis 3,2 *g* Weinsäure entsprechend.

[2]) Ueber den Einfluss des Oxalates auf die Ausbeute an Kaliumbitartrat siehe die citirten beiden Abhandlungen über die Bestimmung der Weinsäure in Hefen und Weinsteinen (1886 u. 1887).

Kaliumbitartrat enthaltenden, neutralisirten Flüssigkeit durch Zusatz von 3 *g* Citronensäure keine vollständige Zersetzung des neutralen weinsauren Kaliums eintrat,[1]) da das Filtrat vom Bitartratniederschlage auf Zusatz eines weiteren Grammes Citronensäure beim Rühren und Stehen über Nacht noch eine starke Abscheidung geliefert hat. Das nunmehrige Filtrat gab auf nochmaligen Zusatz von 1 *g* Citronensäure nur noch eine geringe Fällung.

Da es sich somit gezeigt hatte, dass bei Gegenwart der 5 *g* Citronensäure entsprechenden Menge Kaliumcitrat ein Zusatz von 3 *g* Citronensäure unzureichend war, so habe ich die angedeuteten Versuche unter Zusatz von 5 *g* Citronensäure zu den neutralen Flüssigkeiten angestellt, wobei 20 mal mit Hülfe der Luftpumpe gewaschen wurde. Die Filtrate (ohne Waschflüssigkeit) der erhaltenen Fällungen von Kaliumbitartrat haben nach weiterem Zusatze von Citronensäure beim Stehen über Nacht keine Niederschläge mehr geliefert, auch wenn 4 *g* Bitartrat zur Anwendung gekommen waren. Die Niederschläge von Kaliumbitartrat haben sich mit sehr verschiedener Geschwindigkeit gebildet, und zwar um so langsamer, je weniger Bitartrat im Verhältnisse zum Kaliumcitrate vorhanden war. Während zum Beispiel bei Gegenwart von 1 bis 5 *g* Citronensäure (in Form des Kaliumsalzes) die Fällungen bei Anwendung von 0,5 *g* Bitartrat erst in $1^1/_2$ bis 3 Stunden aufgetreten waren, sind dieselben beim Ausgehen von 1 *g* Bitartrat schon in 10 bis 30 Minuten, und bei Anwendung von 4 *g* Weinstein sogar in weniger als $^1/_4$ bis $^1/_2$ Minute erfolgt.

In der Tabelle I sind die Resultate dieser Versuchsreihe zusammengestellt. Wie ich nochmals hervorheben will, sind mit Kalilauge neutralisirte Gemische von 0,5 bis 4 *g* Kaliumbitartrat, 0,5 bis 5 *g* Citronensäure und 5 *g* Chlorkalium auf etwa 50 *cc* gebracht und durch 5 *g* Citronensäure in 50 procentiger Lösung zersetzt worden, worauf am folgenden Tage vollständig mit der mit Weinstein gesättigten und zuletzt zweimal mit einer reinen 10 procentigen Chlorkaliumlösung gewaschen, der Niederschlag mit $^1/_{10}$- oder $^1/_1$-Normallauge titrirt wurde.

---

[1]) Bei Gegenwart von nur 4 *g* Citronensäure in der neutralen Flüssigkeit ist dagegen die Zersetzung des neutralen weinsauren Kaliums durch 3 *g* Citronensäure eine vollständige gewesen.

Tabelle I.

Citronensäure vor dem Neutralisiren zugesetzt g	Gramme Bitartrat gefunden, statt der angewendeten Menge von				
	0,5 g	1 g	2 g	3 g	4 g
0,5	0,4500	0,9820	2,0097	3,1857	4,2433
1	0,4400	0,9800	1,9807	3,1471	4,1858
2	0,4400	0,9740	1,9710	3,0588	4,0733
3	0,3920	0,9440	1,9710	3,0392	4,0549
4	0,3460	0,8940	1,9614	2,9612	3,9809
5	0,3120	0,8900	1,8551	2,8627	3,8922

Verschiedentlich ist erheblich mehr Bitartrat gefunden worden, als in Anwendung gekommen war (3—4 g) und zwar, wenn relativ nicht viel citronensaures Kalium zugegen gewesen ist. Dies könnte vom Mitniederfallen eines schwer auswaschbaren, sauren Kaliumcitrates herrühren (Grosjean)[1].

In Folge der Ergebnisse der Tabelle I würde man bei Gegenwart von 1 g Weinsäure, beziehungsweise Kaliumbitartrat, neben 0,5 bis 2 g Citronensäure, 2 g Weinsäure neben 0,5 bis 4 g Citronensäure, 3 g Weinsäure neben 3 bis 4 g Citronensäure, sowie von 4 g Weinsäure neben 3 bis 5 g Citronensäure — in Form der neutralen Kaliumsalze — ziemlich gute Resultate durch Ausfällen mit 5 g Citronensäure erzielen, nämlich statt 1 bis 4 g die in der Tabelle II, S. 482 registrirten Mengen Bitartrat wiederfinden.

Man könnte somit von der Wein- und Citronensäure enthaltenden Flüssigkeit ein, auf Grund der Totalacidität etwa 3 g Citronensäure entsprechendes Volumen mit 5 g Chlorkalium versetzen, mit Kalilauge neutralisiren, auf 50 cc bringen und mit 5 g Citronensäure in obiger Weise zersetzen. Sollten die gefundenen Mengen Wein- und Citronensäure aus obigen Verhältnissen heraustreten, so könnte man versuchen, jene Rapporte zu erreichen, indem man, bei zu starkem Vorwalten der Weinsäure, ein entsprechend geringeres Volumen der Flüssigkeit in An-

[1]) R. Warington, Chemiker-Zeitung 7, 1362 (1883).

wendung brächte und eine angemessene Menge Citronensäure zusetzte. Ist dagegen weniger als 1 Theil Weinsäure auf 2 Theile Citronensäure gefunden worden, so gibt die hier angeführte Methode keine brauchbaren Resultate mehr.

Tabelle II.

Citronensäure vor dem Neutralisiren zugesetzt g	Gramme Bitartrat gefunden, statt der angewendeten Menge von			
	1 g	2 g	3 g	4 g
0,5	0,9820 (98,20 %)	2,0097 (100,49 %)	—	—
1	0,9800 (98,00 %)	1,9807 (99,04 %)	—	—
2	0,9740 (97,40 %)	1,9710 (98,55 %)	—	—
3	—	1,9710 (98,55 %)	3,0392 (101.31 %)	4,0549 (101,37 %)
4	—	1,9614 (98,07 %)	2,9612 (98,71 %)	3,9809 (99,52 %)
5	—	—	—	3,8922 (97,31 %)

Ich habe daher untersucht, ob sich bei Anwendung von 0,5 bis 4 *g* Kaliumbitartrat etwa durch Ausfällung mit nur 3 *g* Citronensäure bessere Resultate erzielen lassen. Dabei wurde die Menge der in Form des neutralen Kaliumsalzes vorhandenen Citronensäure auf 0,5 bis 3 *g* beschränkt, da nach den oben gemachten Angaben bei Anwesenheit von 5 *g* Citronensäure in Form des Kaliumsalzes die Zersetzung durch 3 *g* dieser Säure auch bei Gegenwart von nur 0,5 *g* Kaliumbitartrat eine unvollständige geblieben war. Selbst bei Anwendung von 4 *g* Bitartrat und der 3 *g* Citronensäure entsprechenden Menge Kaliumcitrat ist die Zersetzung durch 3 *g* dieser Säure eine vollkommene gewesen, indem das Filtrat (ohne Waschflüssigkeit) von der Weinsteinfällung beim Stehen über Nacht mit 1 *g* Citronensäure keinen Niederschlag mehr gegeben hat. Hier sind die Bitartratniederschläge bei Anwesenheit von 1 bis 3 *g* Citronensäure und etwa 1 *g* Weinstein, in Form der neutralen Kaliumsalze, auf Zusatz der 3 *g* Citronensäure beim Rühren schon in

$^1/_2$ bis 3 Minuten und bei Anwendung von 4 *g* Bitartrat in $^1/_4$ Minute aufgetreten.

Diese Versuchsreihe, welche im Uebrigen wie die vorige (siehe Tabelle I) ausgeführt worden ist, hat die in der Tabelle III verzeichneten Resultate ergeben.

Tabelle III.

Citronensäure vor dem Neutralisiren zugesetzt *g*	Gramme Bitartrat gefunden, statt der angewendeten Menge von				
	0,5 *g*	1 *g*	2 *g*	3 *g*	4 *g*
0,5	0,4540	0,9860	2,0290	3,0880	4,0779
1	0,4360	0,9860	2,0097	3,0391	3,9324
2	0,4040	0,9600	1,9807	2,9609	3,8929
3	0,3840	0,9080	1,9324	2,8827	3,7956

Nach den Resultaten der Tabelle III würde man bei Gegenwart von 1 *g* Weinsäure, beziehungsweise Kaliumbitartrat, und 0,5 bis 1 *g* Citronensäure, 2 *g* Weinsäure und 0,5 bis 2 *g* Citronensäure, 3 bis 4 *g* Weinsäure und 1 bis 2 *g* Citronensäure — in Form der neutralen Kaliumsalze — ziemlich gute Resultate durch Ausfällen mit 3 *g* Citronensäure erzielen, nämlich statt 1 bis 4 *g* Kaliumbitartrat die in Tabelle IV aufgeführten Mengen wiederfinden.

Tabelle IV.

Citronensäure vor dem Neutralisiren zugesetzt *g*	Gramme Bitartrat gefunden, statt der angewendeten Menge von			
	1 *g*	2 *g*	3 *g*	4 *g*
0,5	0,9860 (98,60 %)	2,0290 (101,45 %)	—	—
1	0,9860 (98,60 %)	2,0097 (100,49 %)	3,0391 (101,30 %)	3,9324 (98,31 %)
2	—	1,9807 (99,04 %)	2,9609 (98,70 %)	3,8929 (97,32 %)

Es liesse sich demnach von der Wein- und Citronensäure enthaltenden Flüssigkeit ein Volumen abmessen, dessen Acidität etwa 3 *g* Citronensäure entspricht, demselben 5 *g* Chlorkalium hinzufügen, mit Kalilauge neutralisiren, auf ungefähr 50 *cc* bringen und mit 3 *g* Citronensäure wie oben zersetzen. Falls die gefundenen Mengen Weinsäure und Citronensäure nicht innerhalb der oben angegebenen Verhältnisse liegen sollten, könnte man, wenn die Weinsäure zu sehr überwiegen sollte, ein entsprechend kleineres Volumen der Lösung anwenden und eine angemessene Quantität Citronensäure hinzufügen. Sollte aber weniger als 1 Theil Weinsäure auf 2 Theile Citronensäure zugegen sein, dann liesse sich das Verfahren nicht mehr anwenden, ebenso wie es sich für die Ausfällung des Weinsteins durch 5 *g* Citronensäure ergeben hatte, es sei denn, dass man eine entsprechende, abgewogene Menge Bitartrat zusetzte.

Ob sich zur Bestimmung von sehr wenig Weinsäure neben viel Citronensäure das Verfahren von E. Fleischer[1]) eigne, habe ich noch nicht untersuchen können. Bei dieser Methode wird die wässerige Lösung der beiden freien Säuren, oder die durch Essigsäure angesäuerte Auflösung der Alkalisalze mit einer ausreichenden Menge essigsauren Kaliums und darauf mit 2 Volumen 95 procentigen Alkohols versetzt, nach einer Stunde filtrirt, der erhaltene Weinstein mit einem Gemische von 1 Volumen Wasser und 2 Volumen Alkohol gewaschen und titrirt. Die gesammte Citronensäure soll im Filtrate enthalten sein.

In der ersten Abhandlung über die Bestimmung der Weinsäure in Hefen und Weinsteinen hatte ich angerathen,[2]) die bei dem Verfahren Warington-Grosjean zu verwendende Citronensäure in der Weise auf ihre Brauchbarkeit zu untersuchen, dass man einen der Versuche der in jener Arbeit enthaltenen Tabelle XI anstellt, da mir einige Präparate viel zu hohe Resultate geliefert hatten. Angesichts der in der gegenwärtigen Untersuchung beim Ausgehen von 3 bis 4 *g* Kaliumbitartrat und bei Gegenwart von wenig citronensaurem Kalium erhaltenen, viel zu hohen Ergebnisse habe ich, unter Anwendung der Citronensäure, in welcher ich qualitativ keine Weinsäure hatte nachweisen können, untersuchen wollen, ob sich die in Tabelle XI 1) der obigen Abhand-

---

[1]) Vergl. Mohr-Classen, Titrirmethode, 7. Aufl., 1896, S. 866; siehe auch A. H. Allen, diese Zeitschrift **16**, 251 (1877).

[2]) Diese Zeitschrift **25**, 337, Anm. 2 (1886).

lung registrirten Werthe würden erhalten lassen. Es wurden daher 2,5 *g* Bitartrat nebst 5 *g* Chlorkalium mit Kalilauge neutralisirt, um die auf etwa 50 *cc* gebrachte Flüssigkeit mit 5 *cc* einer 50 procentigen Citronensäurelösung zu rühren, die fast sofort aufgetretene Fällung am folgenden Tage abzufiltriren und in der beschriebenen Weise zu waschen. Die Titrirung des Niederschlages ergab 2,5490 *g* Bitartrat, während in der Tabelle XI 1) jener Arbeit nur 2,4760 *g* aufgeführt sind. Als ich nach Zusatz der Citronensäure 10 Minuten anhaltend rührte und nach $^1/_2$ Stunde filtrirte, fand ich 2,5560 *g* Bitartrat statt der angewandten 2,5 *g*. Worauf dieser zu hohe Befund zurückzuführen ist, wüsste ich nicht anzugeben, da ja die bei den gegenwärtigen Untersuchungen benutzte Citronensäure mit negativem Ergebnisse auf Weinsäure geprüft worden war.

Indessen bemerke ich, dass bei Ersatz der 2,5 *g* Citronensäure durch 2 *cc* Eisessig [1]) und beim Abfiltriren des Weinsteins am folgenden Tage 2,4608 *g* statt 2,5 *g* Bitartrat wieder gefunden worden sind, welches Resultat ziemlich gut zu dem in Tabelle XI 1) der obigen Arbeit registrirten passt.

Dieses Ergebniss legt den Gedanken nahe, ob es sich nicht vielleicht empfehlen würde, bei der Bestimmung der Weinsäure in Hefen und Weinsteinen nach der Methode Warington-Grosjean, sowie bei der Bestimmung der Weinsäure neben Citronensäure nach dem in dieser Arbeit erörterten Verfahren, die Ausfällung des sauren weinsauren Kaliums durch Essigsäure statt durch Citronensäure vorzunehmen. Ich hoffe, später auf diese Frage zurückkommen zu können.

Erfahrungen über die Verbindungen der Phosphorsäure mit Magnesia.[2])

Von

Heinrich Struve.

(2. Mittheilung.)

Die basisch phosphorsaure Ammon-Magnesia ist jedem Chemiker als diejenige Verbindung bekannt, durch welche in der analytischen Chemie ein Gehalt an Magnesia oder an Phosphorsäure in irgend welcher

1) 2,5 *g* Citronensäure entsprachen in der Acidität 2,143 *g* Essigsäure oder 2,165 *g* = 2,046 *cc* 99procentigem Eisessig, vom specifischen Gewicht 1,058.

2) In dieser Mittheilung sind, wie in der ersten [diese Zeitschrift **36**, 289 (1897)], die angewandten Formeln nicht Molecularformeln, sondern Aequivalentformeln.

Lösung am sichersten und am einfachsten abgeschieden und quantitativ bestimmt werden kann. Schlagen wir in der Litteratur nach, so können wir auf eine grosse Reihe wissenschaftlicher Arbeiten hinweisen, die es sich zur Aufgabe gestellt hatten, den Weg und die Vorsichtsmaassregeln festzustellen, welche eingehalten werden müssen, um möglichst scharfe und übereinstimmende Resultate für die Bestimmungen der Magnesia oder der Phosphorsäure zu erhalten. Es handelt sich dabei um die Ausfällung der phosphorsauren Ammon-Magnesia durch Ammoniak, Sammeln des krystallinischen Niederschlages, Auswaschen desselben mit ammonikalischem Wasser unter Berücksichtigung der Löslichkeitsverhältnisse; darauf das Trocknen und das Glühen des Niederschlages, der nach dem Erglühen und Abkühlen auf der Wage dem Gewichte nach bestimmt wird. Bei diesen vielseitigen Angaben finden wir einige einzelne hingeworfene Beobachtungen über die näheren Eigenschaften der basisch phosphorsauren Ammon-Magnesia aufgeführt und versuchen wir dieselben aufzuzählen, so wäre zuerst hervorzuheben, dass die genannte Verbindung als ein luftbeständiges Salz durch folgende Formel und procentische Zusammensetzung veranschaulicht werden kann:

2 MgO	40	16,32 %
PO_5	71	28,98 „
NH_4O	26	10,62 „
12 HO	108	44,08 „
	245	100,00 %

Dieses Salz ist schwer löslich in ammonikalischem Wasser, es verliert beim Trocknen bei 100° 10 Aequivalente oder 36,75 % Wasser, so dass der Rückstand folgende Zusammensetzung besitzt:

2 MgO	40	25,80 %
PO_5	71	45,81 „
NH_4O	26	16,78 „
2 HO	18	11,61 „
	155	100,00

Wird dieser Rückstand einer höheren Temperatur ausgesetzt, so entweichen die letzten Antheile von Ammoniak und Wasser, so dass die wasserfreie Verbindung, pyrophosphorsaure Magnesia

2 MgO	40	63,96
PO_5	71	36.04
	111	100,00

mit blendend weisser Farbe zurückbleibt. Wird dieser krystallinische Rückstand bis zum Rothglühen erhitzt, so erfolgt plötzlich ein Erglühen, das sich durch die ganze Masse hindurch fortsetzt. Hierbei verändert sich das Gewicht des Rückstandes nicht, obgleich er in eine mehr oder weniger graue bis schwarze, amorphe Masse übergeht. Die Erscheinung des Erglühens erfolgt aber nicht, wenn die basisch phosphorsaure Ammon-Magnesia kleine Beimengungen anderer Salze, in Sonderheit von phosphorsaurem Kalk enthält. Darauf hin der Schluss, dass, wenn bei einer quantitativen Bestimmung von Magnesia oder von Phosphorsäure das Erglühen des Niederschlages nicht erfolgt, dies als sicheres Zeichen dafür aufgefasst werden muss, dass der Niederschlag noch durch andere fremde Salze verunreinigt war.

Die Schwarzfärbung der geglühten phosphorsauren Magnesia wird zurückgeführt auf Verunreinigungen des zum Niederschlagen des basischen Salzes benutzten Ammoniaks, und zwar durch organische flüchtige Basen, die nur zu leicht im käuflichen Ammoniak angetroffen werden. Um die schwarze Färbung der geglühten pyrophosphorsauren Magnesia zu zerstören, ist es am sichersten, den Niederschlag im Platintiegel in Salpetersäure aufzulösen, abzudampfen und wieder zu glühen. Dasselbe erreicht man auch durch Vermischen des schwarzen Niederschlages mit salpetersaurem Ammon oder mit Schiessbaumwolle und Glühen.

Wird die so erhaltene pyrophosphorsaure Magnesia mit einer Silberlösung übergossen, so tritt keine Veränderung ein, sowie aber in derselben Spuren von basisch phosphorsaurer Magnesia enthalten sind, so stellt sich nach einiger Zeit — in der Wärme schneller — eine charakteristische gelbliche Färbung ein.

Habe ich in dem Niedergeschriebenen die Eigenschaften der basisch phosphorsauren Ammon-Magnesia nach den Aufzeichnungen in der Litteratur so viel als möglich gekennzeichnet, so möchte ich in den folgenden Seiten noch auf einige neue Thatsachen hinweisen, die ich der Uebersichtlichkeit wegen zuerst in folgende 5 Punkte[1]) zusammenfasse:

1) Die basisch phosphorsaure Ammon-Magnesia verliert beim Trocknen bei 100° nicht allein Wasser, sondern auch immer eine bestimmte Quantität Ammoniak.

[1]) Die folgenden 5 Punkte wurden von mir schon im Januar 1897 der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in St. Petersburg brieflich mitgetheilt und sind gedruckt im Bull. de l'Acad. Imp. d. Sc. d. St. Petersbourg 1897 Avril T. VI, Nr. 4.



2) Bei einer höheren Temperatur tritt wieder ein Verlust von Ammoniak und Wasser ein.

3) Beim schwachen Glühen entweichen die letzten Antheile von Ammoniak und Stickstoff unter Oxydationserscheinungen des Stickstoffes (salpetrige Säure) und Bildung von Wasser.

4) Bei Rothglühhitze erfolgt Erglühen des Rückstandes unter Ausscheidung von Spuren von Kohle.

5) Beim Glühen dieses Rückstandes im Sauerstoffstrom bildet sich Kohlensäure durch Oxydation der ausgeschiedenen Kohle.

Um die Richtigkeit dieser aufgestellten Punkte darzulegen und um zugleich ein verbindendes Glied mit meiner ersten Mittheilung[1]) zu gewinnen, erinnere ich an die von mir beschriebene Verbindung der phosphorsauren Magnesia ($2\,MgO, PO_5 + 7\,HO$), die in so leichter Art rein erhalten werden kann und die sich an der Luft nicht verändert.

Uebergiesst man dieses Salz mit starkem Ammoniak und lässt es geschützt vor Verdunstung und Verflüchtigung des Ammoniaks bei gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen, so verändern sich nach und nach die Krystalle. Sie blähen sich auf, zeigen unter dem Mikroskope andere Formen und wenn man nach einiger Zeit das Salz auf einem tarirten Filter sammelt und an der Luft trocknet, so ergibt sich aus der Gewichtszunahme, dass die phosphorsaure Magnesia mehr oder weniger vollständig in die basisch phosphorsaure Ammon-Magnesia übergegangen ist. Als Beleg führe ich 3 Versuche auf.

Versuch I. 2,0 *g* phosphorsaure Magnesia wurden wie angegeben mit Ammoniak behandelt; nach 10 Tagen der Einwirkung wurde das Salz gesammelt und nach dem Trocknen an der Luft zu 2,371 *g* oder 118,5 % basisch phosphorsaurer Ammon-Magnesia bestimmt. Der Rechnung nach hätten 140,8 % erhalten werden müssen. Somit war die Sättigung des Salzes mit Ammoniak noch nicht vollständig erfolgt.

Versuch II. 5,661 *g* phosphorsaure Magnesia wurden in einem Stöpselglase mit starkem Ammoniak behandelt. Erst nach Verlauf von 3 Monaten, wobei die Zimmertemperatur bis auf $+ 30^{0}$ stieg, wurde das Salz auf einem tarirten Filter gesammelt, an der Luft getrocknet, wobei sich das Gewicht = 7,903 *g* oder 139,5 % herausstellte. Die Waschwasser, im Ganzen 177 *cc*, gaben nach dem Abdampfen und Glühen

---

1) Diese Zeitschrift **36**, 289 (1897).

0,010 *g* pyrophosphorsaure Magnesia, die einem Gewicht von 0,022 *g* basisch-phosphorsaurer Ammon-Magnesia entsprechen. Hiernach ergibt sich, dass 1 Theil des basischen Salzes in 5300 Theilen ammoniakalischen Wassers löslich ist.

Versuch III. 3,070 *g* phosphorsaure Magnesia, dargestellt nach Hager, wurden wie oben mit Ammoniak behandelt. Nach Verlauf von 3 Monaten ergaben sich 4,235 *g* oder 137,7 % des basischen Salzes, somit um 3,1 % weniger als nach der Berechnung.

Jetzt wurden 1,4055 *g* der im Versuche II. erhaltenen basisch phosphorsauren Ammon-Magnesia auf einem Platinschiffchen in einer Glasröhre bei langsam durchstreichendem Strom gereinigter und getrockneter atmosphärischer Luft bei 100° getrocknet. Da hierbei aus dem Salze bestimmbare Quantitäten von Wasser und Ammoniak ausgeschieden werden, so wurde, um das Ammoniak sammeln und später quantitativ bestimmen zu können, die durchgeströmte Luft durch 2 Waschflaschen nach Drechsel[1]) geleitet, in welchen bestimmte Quantitäten von Lösungen titrirter Oxalsäure vorgeschlagen waren, so dass das Ammoniak absorbirt werden musste. Bei einer Temperatur von + 60° zeigten sich die ersten Spuren von Ammoniak durch Bläuung von eingeschobenem rothem Lackmuspapier. Erst bei + 80° trat ein leichter Anflug von Wasser auf, der aber mit der Steigerung der Temperatur zunahm. Nach siebenstündigem Trocknen zeigten 2 auf einander folgende Wägungen des Rückstandes nur einen Gewichtsunterschied von 0,002 *g*, so dass der Versuch als abgeschlossen angesehen werden konnte. Hier muss ich aber gleich darauf hinweisen, dass, wenn man das Trocknen des Rückstandes im Luftstrom bei 100° noch fortsetzt, sich immer noch minimale Spuren von Ammoniak entwickeln und diese werden bedeutender, sowie das rückständige Salz nach der Wägung aus der Luft Wasserdämpfe anzuziehen Gelegenheit hat.

Nach dem Schluss des Trocknens bei 100° betrug der Rückstand 0,760 *g* oder 54,08 %, während in der vorgeschlagenen Oxalsäure 5,43 % Ammon (NH_4O) gefunden wurden. Jetzt wurde das Trocknen des Rückstandes mit Hülfe einer Gasflamme fortgesetzt. Es stellte sich sehr rasch wieder eine Entwickelung von ammoniakalischen Wasserdämpfen ein, die nach einiger Zeit aufhörte. Gewicht des Rückstandes = 0,6575 *g* oder 46,78 %, während in der Oxalsäure 1,59 % NH_4O

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **15**, 446 (1876).

gefunden wurden. Die Temperatur wurde gesteigert, Spuren von Ammoniak entwichen, doch gleich darauf stellten sich stark sauer reagirende Dämpfe ein, die vom Wasser unvollständig absorbirt wurden und schon dem Geruche nach sich als salpetrige Säure zu erkennen gaben. Nach einiger Zeit hörte diese Entwickelung vollständig auf und nach der Abkühlung war das Gewicht des Rückstandes 0,6382 *g* oder 45,40 %. Durch Titrirung des zur Absorption der entweichenden sauren Dämpfe verwandten Wassers wurden in demselben 0,67 % salpetrige Säure gefunden, ein Resultat, das nur einen qualitativen Werth hat. Der weisse Rückstand wurde darauf bis zum Rothglühen erhitzt, wobei ein vollständiges Erglühen desselben erfolgte. Der so erhaltene schwarze amorphe Rückstand zeigte dem Gewichte nach keine Veränderung, bei fortgesetztem Glühen unter Zutritt von Luft nahm er eine etwas hellere Farbe an.

Die in diesem Versuche niedergelegten Thatsachen bestätigen in bestimmtester Weise, die oben aufgestellten 5 Punkte, zu deren weiterer Beleuchtung noch einige andere Thatsachen und Beobachtungen aufgeführt werden müssen.

Die basisch-phosphorsaure Ammon-Magnesia wurde aus Lösungen von schwefelsaurer oder salpetersaurer Magnesia oder von Magnesiumchlorid mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak in bekannter Weise niedergeschlagen. Der krystallinische Niederschlag wurde zuerst im Becherglase durch Absitzenlassen und Abziehen der Lösung mit Hülfe eines Hebers ausgewaschen und schliesslich auf einem gehärteten Filter gesammelt. Das Auswaschen wurde noch so lange fortgesetzt, bis in 25 *cc* des Filtrats nach gehörigem Eindampfen weder Schwefelsäure, noch Salpetersäure, noch Chlor nachzuweisen waren. Schliesslich wurde das Salz an der Luft getrocknet.

Mit verschiedenen so dargestellten Proben wurde eine grosse Reihe von Versuchen ausgeführt, von welchen hier einige der Reihe nach mitgetheilt werden sollen.

Versuch A. 1,792 *g* des lufttrocknen Salzes gaben nach dem Trocknen bei 100^0 im geschlossenen Platintiegel 1,018 *g* oder 56,72 % Rückstand; nach stärkerem Erhitzen mit Hülfe einer Gasflamme ergaben sich 0,982 oder 54,79 % und schliesslich nach heftiger Rothglühhitze und vollständigem Erglühen 0,808 *g* oder 45,08 % einer grau gefärbten Masse.

Versuch B. 1,148 *g* wurden in einem Strom von gereinigtem und getrocknetem Wasserstoffgas bei 100^0 getrocknet. Der Rückstand

betrug 0,630 *g* oder 54,88 %, während in der vorgeschlagenen Oxalsäure 4,90 % Ammon gefunden wurden. Das Trocknen wurde bei langsamer Steigerung der Hitze mit Hülfe einer Gasflamme fortgesetzt, als Resultat ergab sich ein weisser Rückstand von 0,515 *g* oder 44,86 %, während in der Oxalsäure 4,90 % Ammon gefunden wurden. Bei noch stärkerem Glühen des Rückstandes erfolgte ein vollständiges Erglühen, wobei die Masse eine graue Farbe annahm.

Versuch C. 1,031 *g* desselben Salzes wurden in einer kleinen Glasretorte mit 200 *cc* Wasser der Destillation unterworfen. Die übergehenden ammoniakalischen Wasserdämpfe wurden in titrirter Oxalsäurelösung aufgefangen. Nach Schluss dieser Destillation wurden zum Rückstand 100 *cc* einer verdünnten Kalilösung gegeben und wieder destillirt. Als Resultat ergab sich durch Titrirung der Oxalsäurelösung, dass beim Kochen mit Wasser 3,05 % NH_4O und beim Kochen mit Kalilösung 7,79 % NH_4O entwickelt wurden.

Versuch D. 2,761 *g* desselben Salzes wurden in einer Platinschale mit 200 *cc* Wasser längere Zeit gekocht, und zwar unter Ersatz des verdampfenden Wassers, so lange bis sich in den entweichenden Dämpfen die Gegenwart von Ammoniak nicht mehr nachweisen liess. Der unlösliche Rückstand wurde auf einem tarirten Filter gesammelt, an der Luft getrocknet und schliesslich dem Gewichte nach zu 2,028 *g* oder 73,46 % bestimmt. Stellen wir die Resultate dieser beiden Versuche (C. u. D.) zusammen, so ergibt sich, dass aus 3 Aequivalenten der basisch phosphorsauren Ammon-Magnesia beim Kochen 1 Aequivalent NH_4O, und 12 Aequivalente Wasser austreten, so dass der Rückstand durch folgende empirische Formel veranschaulicht werden kann:

3 (2 MgO, PO_5)	333	60,86 %
2 NH_4O	52	9,50 „
18 HO	162	29,64 „
	547	100,00 %

Unter dieser Voraussetzung müssten der Berechnung nach aus 100 Theilen des basischen Salzes 74,42 % als unlöslicher Rückstand erhalten werden, eine Quantität, die das Resultat des Versuches bestätigt. Ferner müssten 3,53 % NH_4O austreten, während im Versuche 3,05 % gefunden wurden.

Versuch E. 0,7734 *g* Salz wurden, wie oben angegeben, in einem Strom von Wasserstoffgas getrocknet. Hierbei ergab sich:

	Rückstand		Verlust	
			Ammon	Wasser
bei 100°	0,4190	od. 54,17 %	5,57 %	40,26 %
bei 120°	0,3754	„ 48,54 „	4,48 „	8,31 „
nach schwachem Glühen im Wasserstoffstrom	0,3708	„ 47,94 „	0,17 „	0,43 „
nach dem Glühen im Luftstrom	0,3482	„ 45,03 „	salpetrige Säure und Wasser.	
nach starkem Glühen im Luftstrom	0,3476	„ 44,96 „	Erglühen und Schwärzung	

Aus der Zusammenstellung der Versuche II, B u. E ergibt sich durch Berechnung, dass die basisch phosphorsaure Ammon-Magnesia beim Trocknen im Strom von Wasserstoffgas unter Verlust von 45,71 % Wasser und Ammoniak übergeht in die Verbindung

$2\,(2\,MgO, PO_5)$	222	83,46 %
NH_4O	26	9,77 „
$2\,HO$	18	6,77 „
	266	100,00 %

Diese Verbindung wiederum verliert bei fernerem Trocknen bei höheren Temperaturen wieder Wasser und Ammoniak und hinterlässt einen weissen Rückstand von der Zusammensetzung:

$4\,(2\,MgO, PO_5)$	444	94,44 %
NH_4O	26	5,56 „
	470	100,00 %, entsprechend

47,97 % des ursprünglichen Salzes. Dieser Rückstand zerfällt beim heftigen Glühen in einem Strom von atmosphärischer Luft unter Erglühen und Schwärzung in pyrophosphorsaure Magnesia, während sich Spuren von Wasser und saure, stark nach salpetriger Säure riechende, Dämpfe entwickeln.

Aus diesen verschiedenen Versuchen, die noch durch viele andere vermehrt werden könnten, bekommen wir einen Ueberblick über die Verschiedenartigkeit, mit der das Ammon und das Wasser in der basisch phosphorsauren Ammon-Magnesia gebunden ist. Während nämlich die ersten Antheile von Ammoniak und Wasser sich schon bei einer Temperatur von + 60° abzuscheiden beginnen, ist zur Entfernung der letzten Antheile derselben schon eine Glühhitze erforderlich, wobei aber, wenn das stärkere Erhitzen in einer Atmosphäre von gewöhnlicher Luft aus-

geführt wird, zugleich ein Zerfallen des Ammoniaks und eine Oxydation eintritt, die sich durch das Auftreten sauer reagirender Dämpfe von salpetriger Säure zu erkennen gibt. Diese Erscheinung trat mir zum ersten Mal entgegen, als ich bei einer quantitativen Analyse den an der Luft getrockneten Niederschlag der basisch phosphorsauren Ammon-Magnesia im Platintiegel bei sehr langsamer Steigerung der Hitze erst entwässerte und später zum Glühen brachte. Hierbei machte sich plötzlich der starke Geruch nach salpetriger Säure bemerkbar, für den ich lange Zeit keine Erklärung finden konnte.

Hierin lag der Grund zu allen diesen Untersuchungen. Leider darf ich dieselben durchaus nicht als abgeschlossen ansehen, da eine Erklärung für das Auftreten der salpetrigen Säure nicht vorliegt und ebenso auch nicht für die Quantität derselben. Es sind somit diese Versuche noch fortzusetzen und ist dabei zugleich auf die eigenthümliche Erscheinung der Schwarzfärbung der weissen pyrophosphorsauren Magnesia nach dem Erglühen besondere Rücksicht zu nehmen, da dieselbe, meiner Ueberzeugung nach, nicht hinreichend eruirt worden ist. Bei dahin einschlagenden Untersuchungen müsste auf die kurze Notiz von Dr. A. von Sztankay[1]) »Ueber eine eigenthümliche neue Magnesium-Verbindung«, ebenso wie auf die Untersuchungen von Geuther und Briegleb[2]) über das Magnesiumnitrit Rücksicht genommen werden. Ferner sind zu beachten die kurze Notiz von O. Emmerling[3]), wie die von E. Szarvasy[4]) und schliesslich sind von grösstem Interesse die neuesten Mittheilungen von P. Melikoff und L. Pissarjewsky[5]) über das Ammoniumhyperoxyd, indem bei der freiwilligen Zersetzung dieser Verbindung sich geringe Mengen von Ammoniumnitrit bilden.

Ich gehe jetzt zu einigen anderen Erscheinungen über.

Oben sahen wir, dass die basisch phosphorsaure Ammon-Magnesia beim Liegen an der Luft selbst bei einer Temperatur von + 30° sich nicht verändert. Anders ist es aber, wenn man das lufttrockene Salz in einem geschlossenen Raum über Schwefelsäure stehen lässt. Hier erfolgt eine Abscheidung von Ammoniak und Wasser, welche von der

1) Pharmaceutische Post, Wien **29**, 125 (1896).
2) Jahresbericht von H. Wöhler 1865, S. 189.
3) Ber. d. deutsch. chem. Gesell. zu Berlin **29**, 1635 (1896).
4) Ber. d. deutsch. chem. Gesell. zu Berlin **30**, 305 (1897).
5) Ber. d. deutsch. chem. Gesell. zu Berlin **30**, 3145 (1897); **31**, 152 und **446** (1898).

Schwefelsäure absorbirt werden, während das Salz an Gewicht verliert. Diese Zersetzung erfolgt aber bei einer Temperatur von nicht mehr als + 30° überaus langsam, wofür ich als Beleg nicht allein die Ausführung der Versuche, sondern auch einzelne Bestimmungen über den Gang der Ausscheidung des Ammoniaks und Wassers umständlicher aufführe.

Zur Ausführung der Versuche wurden auf den Boden eines Exsiccators nach Platner circa 30 *cc* concentrirte Schwefelsäure [1]) gegeben, Einsatzringe von unglasirtem Porzellan eingelegt und auf diese das auf einem Uhrglase abgewogene Salz gestellt. Nach dem Schliessen des Exsiccators wurde er in einen grossen Thermostaten bei einer Temperatur zwischen + 25 und 30° eingestellt und der Ruhe überlassen. In unbestimmten Zeitzwischenräumen wurde die Gewichtsabnahme des Salzes ermittelt und damit so lange fortgefahren, bis zwei auf einander folgende Wägungen höchstens eine Differenz von 0,002 *g* zeigten. Als Beleg führe ich folgende einzelne Bestimmungen eines Versuches auf.

Datum	Gewicht *g*	Rückstand %	Verlust %	Verlust nach den einzelnen Wägungen %	Täglicher Verlust %
1897 23./IX.	3,408				
23./X.	2,840	83,33	16,67	16,67	0,56
12./XI.	2,416	70,87	29,13	12,46	0,62
1898 24./I.	1,755	51,48	48,52	19,39	0,26
21./II.	1,738	50,99	49,01	0,49	0,018
28./II.	1,736	50,93	49,07	0,06	0,009
27./III.	1,727	50,66	49,34	0,27	0,01

Aus dieser Zusammenstellung folgt, dass die Ausscheidung von Ammoniak und Wasser in den ersten Zeiten eine starke ist; nach ungefähr 3 Monaten aber schon auf ein Minimum heruntersinkt, so dass der Versuch am 24. Januar 1898 als abgeschlossen angesehen werden konnte. Die weiteren Ausscheidungen von Ammoniak und Wasser sind überaus unbedeutend und für dieselben lässt sich folgende Erklärung aufstellen. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz ist stark hygroskopisch und in Folge dessen zieht es während des Herausnehmens und Wägens Feuchtigkeit an, wodurch alle Bedingungen gegeben sind, um

[1]) Die Schwefelsäure war garantirt reine, bezogen von der Firma E. Merck in Darmstadt und von Polenc Frères in Paris.

über Schwefelsäure an Gewicht abzunehmen. Auf diese Erscheinung habe ich schon früher beim Trocknen der basisch phosphorsauren Ammon-Magnesia bei 100° hingewiesen.[1]) Derartige Rückstände wurden im Strom von Wasserstoffgas bei langsam gesteigerter Hitze zerlegt und die quantitative Bestimmung des Glührückstandes wie die des von der Oxalsäure absorbirten Ammoniak's führten zur folgenden Zusammensetzung:

			gefunden
2 (2 MgO,PO_5)	222	86,39 %	86,36 %
NH_4O	26	10,12 „	10,60 „
HO	9	3,49 „	3,04 „
	257	100,00 %	100,00 %

Danach müssten aus 100 Theilen der basisch phosphorsauren Ammon-Magnesia nach dem Trocknen über Schwefelsäure 52,44 Theile erhalten

---

[1]) Wenn ich das Verhalten der basisch-phosphorsauren Ammon-Magnesia im Exsiccator über concentrirter Schwefelsäure in grösserer Ausführlichkeit beschrieben habe, so liegt der Grund in einer eigenthümlichen Erscheinung, die, so viel mir bekannt, bisher übersehen worden ist. So viel wir wissen, ist die concentrirte chemisch reine Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüchtig und wird deswegen in verschiedenartigen Apparaten zum Trocknen von Gasen und Luft benutzt. Auf diese Thatsache hin verwendete ich auch concentrirte Schwefelsäure bei den angeführten Versuchen, um aber nach einiger Zeit eine Beobachtung zu machen, die mich zuerst die Reinheit der benutzten concentrirten Schwefelsäure zu bezweifeln veranlasste. Es zeigte sich nämlich, dass sich das Uhrgläschen, auf welchem das lufttrockene basische Salz abgewogen war, beim Stehen im Exsiccator nach einiger Zeit mit einem grauen Anflug bedeckte. Die Bildung dieses Anfluges schrieb ich Spuren von Salzsäure zu, die in der Schwefelsäure enthalten waren. Der directe Versuch überzeugte mich aber, dass in dem Anflug weder Spuren von Salzsäure, noch von Salpetersäure nachzuweisen waren, dagegen Schwefelsäure und Ammoniak. Ein derartiger Anflug zeigt sich nicht gleich am Anfange des Versuches, sondern erst später und überzieht nicht allein das Uhrgläschen, sondern auch die Wände des Gefässes wie die Einsatzringe.

Dieser Versuch ist unter verschiedenartiger Abänderung wiederholt worden und immer wieder mit denselben Erscheinungen. Bei Anwendung von basisch arsensaurer Ammon-Magnesia erhielt man dieselben Thatsachen. Nimmt man kohlensaures Ammon, so erhält man auch einen Anflug, allein nicht so stark wie unter Anwendung des basischen Salzes. Eine Erklärung dieser Thatsache liegt nicht vor. Ich hoffe die Versuche fortsetzen zu können, um in der Folge ein Weiteres zu berichten.

Hier schalte ich gleich die Bemerkung ein, dass wenn man an Stelle von Schwefelsäure glasige Phosphorsäure anwendet, die basisch-phosphorsaure Ammon-Magnesia gar keinen Verlust erleidet.

werden, ein Resultat, das mit der Wägung vom 24. Januar hinreichend übereinstimmt.

Zum Schlusse dieser Mittheilung muss ich noch auf 2 Thatsachen hinweisen, von welchen die eine im Widerspruch mit dem bisher in der Wissenschaft Angenommenen steht. Wie ich am Anfange dieser Mittheilung hervorhob, wurde das Nichteintreten des Erglühens beim starken Glühen der basisch phosphorsauren Ammon-Magnesia Beimischungen fremder Verbindungen, in Sonderheit Kalksalzen, im Niederschlage erklärt. Bei Gelegenheit verschiedener Versuche, bei welchen in der That das Erglühen der pyrophosphorsauren Magnesia nicht erfolgte, untersuchte ich vergebens die Rückstände auf Beimischungen fremder Körper, auf Kalkerde, obgleich dieselben schon an und für sich ausgeschlossen waren, da zur Darstellung des phosphorsauren Salzes reine Salze angewendet worden waren. Um aber eine Gewissheit über diese Erscheinung zu erhalten, wurden bestimmte Quantitäten von phosphorsaurer Kalkerde mit phosphorsaurer Magnesia mit einander gemischt, in Säure aufgelöst, durch Ammoniak gefällt und in bekannter Weise gesammelt. Nach dem Trocknen wurden derartig bereitete Proben bei langsam gesteigerter Temperatur entwässert und schliesslich geglüht, wobei in allen Fällen ein vollständiges Erglühen des Phosphats eintrat.

Die zweite Thatsache schliesst sich an die Schlussworte meiner ersten Mittheilung über das eigenthümliche Verhalten der Krystalle der phosphorsauren Magnesia ($2\,MgO, PO_5 + 15\,HO$) zu Glycerin an. Lässt man nämlich in gleicher Weise Glycerin auf die lufttrockenen Krystalle der basisch phosphorsauren Ammon-Magnesia bei gewöhnlicher Zimmertemperatur einwirken, so verlieren die Krystalle nicht allein Wasser, sondern zugleich auch den ganzen Gehalt an Ammoniak und gehen in Folge davon nach und nach in die so charakteristischen Krystalle der phosphorsauren Magnesia ($2\,MgO, PO_5 + 7\,HO$) über. Bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt diese Umwandlung überaus langsam, erst nach Monaten; bei höherer Temperatur dagegen schneller, so dass man die Entstehung der kleinen sechsseitigen Plättchen unter dem Mikroskope verfolgen kann.

Meine Erfahrungen über die Verbindungen der Phosphorsäure mit Magnesia sehe ich als noch nicht abgeschlossen an und hoffentlich wird es mir vergönnt sein, in nächster Zeit noch eine weitere Mittheilung zu machen.

Tiflis, 18. April 1898.

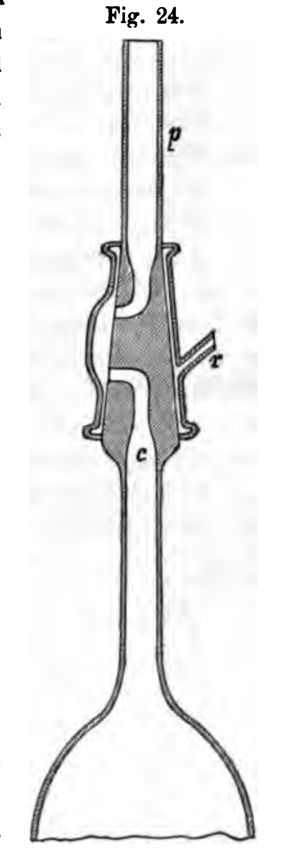
Pipette mit Verschluss.

Von

Carl Sander.

Den oberen Theil einer Pipette gewöhnlicher Construction liess ich in der aus Fig. 24 ersichtlichen Weise umändern und gelangte dadurch zu einem Apparate, welcher sich sehr gut dazu eignet, Flüssigkeiten, die nicht ohne Schaden mit dem Munde angesaugt werden können, schnell und genau abzumessen. Der Verschluss, auf den ich schon früher hingewiesen habe,[1]) dürfte aus der Abbildung verständlich sein. Das Röhrchen r kann durch eine Drehung des Glasringes auf die Austrittsöffnung des Canals c zu liegen kommen und verbindet alsdann den Innenraum der Pipette mit der Aussenluft. Bei dieser Lage von r lässt zum Beispiel eine Pipette von 100 *cc* Inhalt genau 100 *cc* Flüssigkeit austreten.

Fig. 24.



Als Saugkraft kann man sich eines der verschiedenen Saugapparate bedienen; ich will nicht unerwähnt lassen, dass wir zum Ansaugen mit Vortheil eine theilweise luftleere, starkwandige Standflasche anwenden.

Was nun die Handhabung des Apparates anbetrifft, so bleibt mir mit Rücksicht auf die vorstehenden Angaben wenig zu sagen übrig. Man verbindet die Pipette durch einen Kautschukschlauch, der mit einem Quetschhahn versehen ist, mit dem Saugapparat, gibt dem Verschluss die aus der Abbildung ersichtliche Stellung und saugt die abzumessende Flüssigkeit bis ungefähr zum Punkte p. Dreht man jetzt das Röhrchen r derart, dass es auf Canal c zu liegen kommt, so kann die Pipette sich entleeren. Die Herren E. Leybold's Nachfolger in Cöln am Rhein haben uns den Apparat in guter Ausführung geliefert.

Chem. Laboratorium der Sté au. mét. de Prayer, 23. April 1898.

---

[1]) Diese Zeitschrift **36**, 693 (1897).

Ueber eine neue Bestimmungsmethode der Salpetersäure.

Von

E. Bohlig.

Die Bestimmung der Salpetersäure gehört bekanntlich nicht zu den einfachsten Operationen der analytischen Chemie, sie erfordert im Gegentheil ziemlich viel Geschick und ein gewissenhaftes Arbeiten.

Es dürfte sich deshalb lohnen, von einer neuen Methode, welcher vor Allem das Attribut grösster Einfachheit beigelegt werden muss, Notiz zu nehmen, damit auch von anderer Seite die Zuverlässigkeit derselben nachgewiesen, respective anhaftende Mängel erkannt und abgestellt werden können.

Die Methode beruht auf der Zersetzung von concentrirter Salpeter- und Salzsäure in Chlor etc.

Bei der Prüfung der gewöhnlichen Quellwasser auf Salpetersäure benutzte ich seit längerer Zeit als Nebenprobe den festen Abdampfrückstand von 100 *cc* Wasser, welches in einem gewogenen Glaskölbchen [1], auf einer grösseren Eisenplatte stehend, über der Gaslampe zur Trockene eingekocht wird. Wenn man vor dem völligen Trockenwerden noch eine Drahtgaze unterschiebt und die Flamme etwas zurückschraubt, halten diese Kölbchen die Operation lange Zeit hinter einander gut aus.

Nach dem Wiederwägen des erkalteten Kölbchens behufs Eruirung des festen Rückstandes lässt man in dasselbe behutsam einige Cubikcentimeter chemisch reiner, concentrirter Schwefelsäure fliessen und bewegt das Kölbchen so, dass der ganze Inhalt eine homogene Masse bildet. Um eventuellem Gasverlust vorzubeugen, setzt man unmittelbar nach der Zugabe der Schwefelsäure, welche man an der Glaswand vorsichtig herablaufen lässt, einen angefeuchteten, doppelt durchbohrten Gummistopfen mit 2 kurzen Glasröhrchen auf (Fig. 25), welche an ihrem anderen Ende einen eben solchen Gummistopfen tragen, der zum Verschluss eines bereitstehenden, passenden zweiten Kölbchens dient, in welches man 80 bis 100 *cc* destillirtes Wasser gegeben hat.

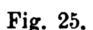
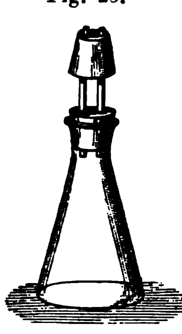


Fig. 25.

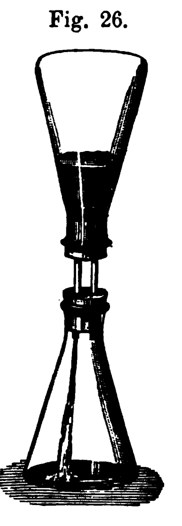


Nachdem im ersten Kölbchen die Gasentwickelung beendigt und Alles in eine gleichmässige Lösung übergegangen ist, bringt man durch

[1]) Erlenmeyer'sche von Chr. Kob u. Co. in Stützerbach.

Schräghalten den anderen Stopfen mit dem bereit stehenden Wasserkölbchen in dichte Verbindung, stellt den Apparat auf den Tisch, so dass das ganze Wasser des oberen Kölbchens sich auf die schwefelsaure Lösung ergiesst (Fig. 26).

Fig. 26.



Durch hin- und zurücklaufen lassen (Umdrehen des Apparates) und Schütteln des Ganzen, bringt man die entwickelten Gase zur vollständigen Absorption und hat nun eine Flüssigkeit vor sich, welche, wenn das Wasser die geringste Spur Salpetersäure enthielt, die Jodamylum-Reaction in auffälligster Weise zeigt.

Es liegt auf der Hand, dass diese Reaction nicht sowohl von salpetriger Säure, sondern von freiem Chlor herrühren muss, da sich $2\,HNO_3 + 6\,HCl$ in $4\,H_2O + 6\,Cl + 2\,NO$ zersetzen werden.

Die Bedingung des Eintretens dieser Reaction ist demnach neben dem Gehalt an Salpetersäure auch die gleichzeitige Anwesenheit einer genügenden Menge Chlormetall. Enthält demnach ein Wasser von Letzterem nicht genügend, so muss man vorher demselben etwas Chlorkalium zusetzen.

Es liegt auf der Hand, diese Reaction von frei werdenden 6 Cl auf $2\,HNO_3$ auch quantitativ zu versuchen, was mit oben beschriebenem Apparat in der Weise geschieht, dass vor dessen Zusammenstellung und dichtem Aufeinanderpassen in das obere Kölbchen ein gewisses Volumen Ferrocyankaliumlösung mit viel Wasser gegeben wird, deren Gehalt genau auf Chamäleonlösung eingestellt ist.

Nach geschehener Absorption lässt man die durch Oxydation des Ferrocyankaliums mehr oder weniger gelb gefärbte Flüssigkeit in ein Kölbchen zusammenlaufen, nimmt den Apparat auseinander, spült das obere Kölbchen nebst Stopfen sorgfältig in ein Abdampfschälchen ab und vereinigt das Spülwasser mit der Hauptflüssigkeit.

Die Titration mit genau eingestellter Chamäleonlösung gibt indirect den Gehalt an freiem Chlor, respective Salpetersäure an.

Man könnte einwenden, dass ein Gehalt an organischen Bestandtheilen störend auf diese Bestimmung einwirken müsste, weil dadurch bei der Rücktitration mit Chamäleon von diesem ein um die organische Menge zu grosser Theil verbraucht und der Gehalt an Salpetersäure in Folge dessen zu niedrig gefunden würde.

Es ist dies aber nicht der Fall, weil sich alle organischen Stoffe, um welche es sich in der Regel dreht, in der Kälte viel langsamer mit Chamäleon zersetzen, als Ferrocyankalium.

Ein Tropfen einer $^1/_{50}$ *g* äquivalenten Lösung von Chamäleon verschwindet beim Eintropfen in Ferrocyankaliumlösung im Nu, während das Verschwinden desselben, von organischen Stoffen bewirkt, eine gewisse Zeit braucht, also länger den rothgelben Schein behält. Nicht Geübte können ja das scharfe Ende der Einwirkung durch Gegenprobe mit Eisenchlorid constatiren.

Ueberhaupt ist es in besonderen Fällen auch angebracht, die Rücktitration des überschüssigen Ferrocyankaliums nicht mit Chamäleon, sondern mit einer eingestellten Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd vorzunehmen[1]).

Es ist bei dieser Nachweisung und Bestimmung der Salpetersäure die natürliche Voraussetzung, dass alle andern Processe auszuschliessen sind, die in anderer Weise, wie durch Salpetersäure, zu einer Chlorentbindung Veranlassung geben könnten. Man thut deshalb gut, die auf Salpetersäure zu untersuchende Flüssigkeit durch Zusatz von etwas reinem kohlensaurem Kali von Schwermetallen und Erden durch anhaltendes Kochen zu befreien und zu filtriren.

Unter Zugrundelegung der Gleichungen:

$$2\,(K_4FeCy_6 + 3\,aq.) + 2\,Cl = 2\,KCl + K_6Fe_2Cy_{12} + 3\,H_2O$$

und ferner

$$2\,(HNO_3) + 6\,HCl = 4\,H_2O + 6\,Cl$$

hieraus:

$$\frac{2\,(HNO_3)}{3} + 2\,HCl = 2\,Cl \text{ oder } = \frac{KMnO_4}{2,5}$$

wurden folgende Lösungen hergestellt:

4,39 *g*	$K_4FeCy_6 + 3\,aq.$	auf	1000 *cc*
0,21 »	KNO_3	»	1000 »
1,26 »	$KMnO_4$	»	1000 »

25 *cc* Salpeterlösung wurden mit diversen Beimengungen und einer genügenden Menge Chlorkalium versetzt eingedampft, und alsdann nach der Behandlung mit Schwefelsäure im Apparat mit 50 *cc* Ferrocyankaliumlösung versetzt, sie ergaben nach Einwirkung einen Verbrauch von 2,6 *cc* Chamäleonlösung.

---

1) Vergl. R. Fresenius, Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse 6. Aufl., Bd. 1, S. 501.

50 *cc* Ferrocyankalium erforderten 14,2 *cc* Chamäleonlösung. Die Rechnung ergibt, dass die Zersetzung der Salpetersäure genau nach obiger Gleichung erfolgt.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium Fresenius zu Wiesbaden.

Zum Nachweis des Perchlorats im Chilisalpeter.

Von

H. Fresenius und **H. Bayerlein.**

(Hierzu Tafel IV.)

Die in neuerer Zeit vielfach an den Analytiker herantretende Aufgabe des Nachweises und der Bestimmung von Perchlorat im Chilisalpeter hat bereits eine grosse Anzahl von Methoden gezeitigt, welche sich mit der Lösung dieser Frage beschäftigen.

B. Sjollema[1]) schlägt vor das Perchlorat nach Reduction der Salpetersäure durch Schwefelwasserstoff mit Rubidiumchlorid zu fällen; F. A. Gooch und D. A. Kreider[2]) zersetzen das Nitrat mit Manganchlorür und Salzsäure, entfernen den Ueberschuss des Mangans mit kohlensaurem Natron, schmelzen die nitratfreie Masse mit Chlorzink und schliessen aus einer dabei auftretenden Chlorentwicklung auf die Anwesenheit von Perchlorat; Erck[3]) zersetzt die concentrirte, 0,3 % Chlornatrium enthaltende Salpeterlösung durch Kochen mit concentrirter Salpetersäure und Alkohol, dampft die mit chlorfreiem kohlensaurem Natron übersättigte Lösung zur Trockne und glüht. Die Gegenwart von Chlor in der Lösung der Schmelze lässt das Vorhandensein von Perchlorat erkennen.

---

1) Chemiker-Zeitung **20**, 1002; vergl. diese Zeitschrift **37**, 44 (1898).
2) Zeitschrift f. anorg. Chemie **7**, 13; vergl. diese Zeitschrift **37**, 44 (1898).
3) Chemiker-Zeitung **21**, 10; vergl. diese Zeitschrift **37**, 45 (1898).



A. Hellich[1]) reducirt zum Nachweis des Perchlorats dasselbe durch Schmelzen mit Pyrolusit zu Chlorid; F. Winteler[2]) endlich reducirt, nach Zerstörung etwa vorhandener Chlorate durch Eindampfen mit concentrirter Schwefelsäure, das Perchlorat im Druckrohr mit rauchender Salpetersäure unter Zusatz von salpetersaurem Silber.

Alle diese Methoden, welche überdiess theilweise nicht ganz einwandfrei sind, erfordern viel Zeit und Apparate. Beim Suchen nach einer einfacher auszuführenden Methode fanden wir eine kurze Notiz von M. van Breukeleveen im chemischen Centralblatt[3]) über den Nachweis des Perchlorats im Chilisalpeter.

van Breukeleveen's Angabe gründet sich auf die von Behrens zum mikrochemischen Nachweis des Perchlorats benutzte Reaction des letzteren mit Rubidiumchlorid, welches durch das Perchlorat in die rhombischen Krystalle von Rubidiumperchlorat verwandelt wird. Diese Krystalle werden durch Kaliumpermanganatlösung schön rothviolett gefärbt, Salpeterkrystalle dagegen nicht. Die Versuche van Breukeleveen's haben ergeben, dass sich auf diese Weise ein Gehalt an Perchlorat bis zu 0,6 % im Salpeter direct nachweisen lässt. Bei einem geringeren Gehalt an Perchlorat werden 10 *g* des zu prüfenden Nitrats in 10 *cc* warmem Wasser gelöst und mit 50 *cc* 95 procentigem Alkohol versetzt; die Flüssigkeit wird zum Sieden erhitzt und 1—2 Stunden abkühlen gelassen. Hierbei scheidet sich die Hauptmenge des Salpeters aus und das Filtrat enthält eine concentrirtere Lösung der Perchlorate, welche man unter dem Mikroskop im Eindampfrückstand nach oben angegebener Art nachweist.

Wir haben uns in letzter Zeit wiederholt mit dem Nachweis und der Bestimmung des Perchlorats im Chilisalpeter beschäftigt und in der von Behrens angegebenen Reaction eine aussichtsvolle und rasch ausführbare Probe erkannt, welche gegenüber den oben erwähnten Verfahrungsweisen entschieden den Vorzug verdient.

Da nun die Art und Weise wie die Prüfung durchzuführen ist aus den uns zugängigen kurzen Notizen nicht ersichtlich ist, und da der Erfolg bei unseren ersten Versuchen keineswegs ein günstiger war, haben wir uns bemüht eine praktische Methode zur Durchführung der Probe auszuarbeiten. Wir halten es deshalb nicht für über-

---

[1]) Chemiker-Zeitung **18**, 485; vergl. diese Zeitschrift **37**, 46 (1898).
[2]) Chemiker-Zeitung **21**. 75; vergl. diese Zeitschrift **37**, 46 (1898).
[3]) Chem. Centralblatt 1898, I, S. 960 aus Rec. des trav. chim. des Pays-Bas **17**, 94.

flüssig das von uns befolgte Verfahren hier mitzutheilen, um so mehr, da es nach demselben leicht gelingt auch bedeutend geringere Mengen als 0,6 % Perchlorat im Salpeter direct aufzufinden, so dass die zeitraubende Abscheidung des Salpeters durch Alkohol bei einem Gehalt von unter 0,6 % Perchlorat nach unserer Arbeitsweise in Wegfall kommt; zugleich lässt dieselbe bei einiger Uebung einen Schluss darauf zu, ob es sich um bestimmbare, geringe Mengen oder nur um Spuren von Perchlorat handelt.

Nach mehrfachen Versuchen sind wir bei folgender Verfahrungsweise stehen geblieben:

Ungefähr 10—20 *g* einer guten Durchschnittsprobe des zu untersuchenden Salpeters werden in der gleichen Menge Wasser unter Erwärmen gelöst und heiss filtrirt. Von dem klaren Filtrat bringt man einige Tropfen (4—6) auf einen Objectträger, setzt ein paar Kryställchen Rubidiumchlorid hinzu, welche sich sehr rasch lösen, und färbt die Flüssigkeit durch Zumischen von wenig Kaliumpermanganatlösung deutlich weinroth. Hierauf wird die Flüssigkeit auf dem Objectträger über einer kleinen Flamme zum Verdunsten gebracht, bis sich am Rande etwa 4 *mm* breite Krystallkrusten bilden und beim Entfernen des Objectträgers von der Flamme in dem noch flüssigen Theil des Präparates kleine, einzelne Kryställchen entstehen. Man hört nun mit dem Erwärmen auf, bringt unter das Mikroskop und beobachtet das Fortschreiten der Krystallisation in dem innersten Theil des Präparates. Bei Anwesenheit von Perchlorat finden sich neben den schön ausgebildeten, farblosen Salpeterkrystallen, tief rothviolett gefärbte Krystallindividuen von Rubidiumperchlorat (Taf. IV, Fig. I) in Form von schief abgestumpften Stäbchen, die oft sternförmig gruppirt sind, von an den beiden schmalen Seiten zugespitzten Rechtecken und zum weitaus grössten Theil in äusserst charakteristischen Krystallskeletten (Taf. IV, Fig. II—IV).

Bei einem irgend erheblichen Gehalt des Salpeters an Perchlorat erscheinen die gefärbten Rubidiumperchlorat-Krystalle nach ganz kurzer Zeit. Ist der Gehalt an Perchlorat ein geringer oder sind nur Spuren vorhanden, so lassen sich nach der oben angegebenen Weise unter den vereinzelt liegenden ungefärbten Salpeterkrystallen die gefärbten Rubidiumperchloratkrystalle nicht auffinden, man muss dann über der Lampe behutsam weiter verdunsten und wiederholt unter dem Mikroskop untersuchen. Bei Anwesenheit von Spuren Perchlorat zeigen sich die Krystalle erst, wenn alle Flüssigkeit verdunstet ist.

Präparate, welche längere Zeit nach dem vollständigen Verdunsten gelegen haben, eignen sich nicht mehr zur Untersuchung. Die in den dichten Krystallkrusten am Rand des Präparates sich findenden rothen Kryställchen dürfen nicht mit den oben beschriebenen verwechselt werden, obwohl sie grossentheils aus Rubidiumperchlorat bestehen, geben sie leicht zu Täuschungen über die Menge des in der Probe enthaltenen Perchlorats Veranlassung.

Die dieser Abhandlung beigegebene Tafel IV zeigt bei 150facher Vergrösserung:

- in Fig. I durch Kaliumpermanganatlösung gefärbte Rubidiumperchloratkrystalle;
- in Fig. II ein aus einer 2 % Perchlorat enthaltenden Salpeterprobe gewonnenes Präparat nach dem Ausfärben des Rubidiumperchlorats mit Kaliumpermanganatlösung;
- in Fig. III ein aus einer 1 % Perchlorat enthaltenden Salpeterprobe gewonnenes Präparat nach dem Ausfärben des Rubidiumperchlorats mit Kaliumpermanganatlösung;
- in Fig. IV ein aus einer 0,2 % Perchlorat enthaltenden Salpeterprobe gewonnenes Präparat nach dem Ausfärben des Rubidiumperchlorats mit Kaliumpermanganatlösung.

Ueber die Untersuchung der Glühkörper des Handels.

Von

E. Hintz.

In einer früheren Abhandlung[1]) habe ich in Aussicht gestellt, dass ich einer nochmaligen Prüfung den Einfluss unterziehen würde, welchen der Zusatz sehr geringer Mengen von Zirkonerde auf die Glühkörpermischung, 99 Theile Thorerde 1 Theil Ceroxyd, hervorruft. Weiter wollte ich den Einfluss feststellen, welchen die Gegenwart grösserer Mengen Neodymoxyd, Lanthanoxyd und Yttererde auf dieselbe Glühkörpermischung ausübt. Diese letzteren Versuche habe ich weiter auf die Zirkonerde ausgedehnt. Schliesslich habe ich Versuche angestellt, welche die Beeinflussung des Leuchtvermögens durch wechselnden Zusatz von Ceroxyd zum Thoroxyd klar stellen.

1) Diese Zeitschrift **37**, 111 (1898).

A. Einfluss sehr geringer Mengen von Zirkonerde auf das photometrische Verhalten der Glühkörpermischung, 99 Theile Thorerde 1 Theil Ceroxyd.

Seiner Zeit [1]) konnte ich mich auf Grund der vorliegenden Resultate nicht bestimmt darüber aussprechen, welchen Einfluss Mengen unter 0,2 Theilen Zirkonerde auf die Glühkörpermischung, 99 Theile Thorerde 1 Theil Ceroxyd, ausüben.

Ich bemerke einleitend in Bezug auf die zunächst folgenden und alle späteren photometrischen Untersuchungen, über welche ich zu berichten haben werde, dass bei der Herstellung der Glühstrümpfe, bei dem Abbrennen und Montiren der Glühkörper stets in gleichmässiger und gleicher Weise, wie bei den früheren Versuchen [2]), verfahren wurde.

Die Messungen sind wiederum sämmtlich seitens der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, Abtheilung II, Charlottenburg, durchgeführt worden, und kann ich nur auf's Neue den Herren Beamten derselben für das mir stets bewiesene Entgegenkommen meinen Dank aussprechen.

Die Versuche wurden, wie früher, bei einem stündlichen Gasverbrauch von 110 *l* und einem Gasdruck von etwa 30 *mm* Wassersäule durchgeführt. Die Lampen hatten vor der Prüfung etwa 35 Minuten gebrannt.

Versuche mit Glühkörpern, welche auf die Mischung, 99 Theile Thorerde 1 Theil Ceroxyd, je 0,05 und 0,1 Theile Zirkonerde enthalten.

Tabelle a.

Lfde. Nummer.	Zusammensetzung der Glühkörper:		Stündlicher Gasverbrauch in Litern:	Mittlere horizontale Lichtstärke in Hefnerlicht:	Stündlicher Gasverbrauch auf 1 Hefnerlicht in Litern:
1	0,05 Theile Zirkonerde . .	a	110	74	1,5
		b	110	76	1,4
		c	111	70	1,6
		d	111	66	1,7
2	0,1 Theil Zirkonerde . .	a	111	73	1,5
		b	112	66	1,7
		c	112	70	1,6
		d	112	70	1,6

[1]) Diese Zeitschrift **37**, 94 (1898).
[2]) Diese Zeitschrift **37**, 96 (1898).

Die vorstehende Tabelle a lehrt im Verein mit der früheren Tabelle c[1]), dass auf die Glühkörpermischung, 99 Theile Thorerde 1 Theil Ceroxyd, Zirkonerde, Neodymoxyd, Lanthanoxyd und Yttererde in Mengen bis zu etwa 1% keinen das Lichtemissionsvermögen steigernden Einfluss ausüben.

Die von mir in meiner früheren Abhandlung bei der vereinfachten Analyse der Glühstrümpfe, beziehungsweise Glühkörper, vorgeschriebene Prüfung auf Zirkonerde[2]) (III, b, β) wird man nunmehr am besten in der Weise durchführen, dass man das durch Fällung mit Oxalsäure von Thorerde, Ceroxyd, Neodymoxyd, Lanthanoxyd und Yttererde befreite Filtrat eindampft, in dem Abdampfungsrückstande die Oxalsäure durch gelindes Glühen zerstört, den Rückstand in Salzsäure löst und die Lösung mit Ammon fällt. Durch Wägung des ausgewaschenen Niederschlags wird man sich dann überzeugen, ob die Menge der Zirkonerde eine in Betracht kommende sein kann.

Will man den gewogenen Niederschlag qualitativ, wie früher beschrieben, prüfen, ob derselbe Zirkonerde ist, beziehungsweise ob derselbe Zirkonerde enthält, so schmilzt man denselben zweckmässig mit Kaliumbisulfat und fällt die Schmelzlösung mit Ammon. Die salzsaure Lösung des Ammonniederschlags wird dann verdampft und der Rückstand mikrochemisch auf Zirkonerde geprüft.

B. Einfluss von Zirkonerde, Neodymoxyd, Lanthanoxyd und Yttererde auf das photometrische Verhalten der Glühkörpermischung, 99 Theile Thorerde 1 Theil Ceroxyd.

Während ich früher[3]) nicht weiter gegangen bin, als dass ich auf 99 Theile Thorerde und 1 Theil Ceroxyd einen Theil der übrigen seltenen Erden zufügte, habe ich nunmehr nach und nach den Zusatz der einzelnen seltenen Erden sehr erheblich gesteigert. Hierdurch bin ich aber zu einer gewissen Abweichung im Vergleich mit meinen früheren Versuchen gezwungen worden. Ich habe nämlich früher die auf ihren Einfluss zu untersuchenden seltenen Erden einfach der Glühkörpermischung, 99 Theile Thorerde 1 Theil Ceroxyd, zugefügt, da die Zahlen, den Zusatz ausdrückend, kaum von den Procentzahlen der gesammten Glühkörpermischung abwichen. Diese Arbeitsweise habe ich aus demselben Grunde

[1]) Diese Zeitschrift **37**, 99 (1898).
[2]) Diese Zeitschrift **37**, 109 (1898).
[3]) Diese Zeitschrift **37**, 99 (1898).

noch beibehalten, als ich den Einfluss von je 2 Theilen der seltenen Erden studirte, jedoch nicht mehr, als die zugefügten Mengen erheblichere wurden, beginnend mit 5 %. Es beziehen sich von da ab meine Angaben bezüglich des Mischungsverhältnisses auf 100 Theile; es sind also dann die Zahlen richtige Procentzahlen, die Zusammensetzung des Glühkörpers angebend.

Versuche mit Glühkörpern, welche auf die Mischung, 99 Theile Thorerde 1 Theil Ceroxyd, je 1 und 2 Theile Zirkonerde, Neodymoxyd, Lanthanoxyd und Yttererde enthalten.

Tabelle b.

Lfde. Nummer.	Zusammensetzung der Glühkörper:		Stündlicher Gasverbrauch in Litern:	Mittlere horizontale Lichtstärke in Hefnerlicht:	Stündlicher Gasverbrauch auf 1 Hefnerlicht in Litern:
	Auf 99 Theile Thorerde und 1 Theil Ceroxyd				
3	1 Theil Zirkonerde . . .	a	111	49	2,3
		b	111	55	2,0
		c	110	68	1,6
4[1]	2 Theile Zirkonerde . .	a	113	49	2,3
		b	113	48	2,3
		c	112	38	2,9
5	1 Theil Neodymoxyd . .	a	110	58	1,9
		b	110	58	1,9
		c	111	59	1,9
6	2 Theile Neodymoxyd. .	a	111	64	1,7
		b	111	60	1,9
		c	112	60	1,8
7	1 Theil Lanthanoxyd . .	a	111	70	1,6
		b	111	60	1,8
		c	111	71	1,6
8	2 Theile Lanthanoxyd. .	a	111	63	1,8
		b	111	63	1,8
		c	111	63	1,8

[1]) Die Glühkörper zeigten bei einem Zusatz von 2 Theilen Zirkonerde starkes Eingehen in jeder Richtung.

Lfde. Nummer.	Zusammensetzung der Glühkörper:		Stündlicher Gasverbrauch in Litern:	Mittlere horizontale Lichtstärke in Hefnerlicht:	Stündlicher Gasverbrauch auf 1 Hefnerlicht in Litern:
9	1 Theil Yttererde . . .	a	111	70	1,6
		b	110	67	1,6
		c	109	67	1,6
10	2 Theile Yttererde . . .	a	112	65	1,7
		b	111	60	1,8
		c	112	56	2,0

Der Gasdruck betrug bei den Versuchen etwa 30 *mm* Wassersäule. Die Lampen hatten vor der Prüfung etwa 35 Minuten gebrannt.

Während alle Versuche der Tabelle b bei einem stündlichen Gasverbrauch von etwa 110 Litern durchgeführt sind, wurde bei den in die Tabelle c aufgenommenen Versuchen mittelst einer verstellbaren Conusdüse auf die grösste erzielbare mittlere horizontale Lichtstärke eingestellt.

Tabelle c.

Lfde. Nummer.	Zusammensetzung der Glühkörper:		Grösste mittlere horizontale Lichtstärke in Hefnerlicht:	Stündlicher Gasverbrauch in Litern.	
				Gesammt-Verbrauch:	Verbrauch auf 1 Hefnerlicht:
	Auf 99 Theile Thorerde und 1 Theil Ceroxyd				
11	2 Theile Zirkonerde . .	a	55	102	1,8
		b	51	113	2,2
		c	41	106	2,6
12	2 Theile Neodymoxyd . .	a	79	122	1,5
		b	69	112	1,6
13	2 Theile Lanthanoxyd . .	a	72	129	1,8
		b	72	114	1,6
		c	73	115	1,6
14	2 Theile Yttererde . . .	a	70	115	1,6
		b	68	117	1,7
		c	69	131	1,9

In der Gasleitung herrschte bei geschlossenen Hähnen ein Gasdruck von 42 mm Wassersäule; der Gasdruck unmittelbar vor dem Gasglühlicht-Apparat schwankte je nach dem Consum zwischen 35 und 38 mm Wassersäule.

Die Lampen hatten vor der Prüfung etwa 50 Minuten gebrannt.

Aus den Versuchen der vorstehenden Tabellen b und c folgt unter weiterer Berücksichtigung der Tabelle a, dass Mengen bis zu rund 2 % Neodymoxyd, Lanthanoxyd und Yttererde den photometrischen Effect der Glühkörpermischung, 99 Theile Thorerde 1 Theil Ceroxyd, nicht beeinträchtigen; Zirkonerde scheint das Lichtemissionsvermögen etwas zu mindern, wenn die Menge rund 2 % beträgt, ist aber auch ohne wesentlichen Einfluss in Mengen unter 1 %.

Durch diese Feststellungen wird die von H. Weber und mir ausgearbeitete Methode[1]) zur vereinfachten Untersuchung der Glühkörper des Handels ungleich bequemer, indem nunmehr die Grenzen für die sich ergebenden Verunreinigungen, beziehungsweise für die sich scheinbar ergebenden Verunreinigungen[2]), nicht mehr so eng wie früher gezogen zu werden brauchen.

Wenn also der in oxalsaurem Ammon unlösliche Theil der Oxalsäurefällung (III, b, α) den wirklichen Cergehalt nicht um mehr als 2 % übersteigt, so darf man nunmehr folgern, dass Neodymoxyd, Lanthanoxyd und Yttererde nicht in für das Lichtemissionsvermögen in Betracht kommenden Mengen vorhanden sind. In Folge dieser weiteren Begrenzung wird man praktisch fast stets die früher vorgesehene Umarbeitung des gewogenen Niederschlags ersparen können.

Hinsichtlich der Zirkonerde (III, b, β) ist nunmehr auch festgestellt, dass Mengen unter einem Procent in photometrischer Beziehung ohne Einfluss sind, wodurch sich auch eine zahlenmässige Begrenzung für das Gewicht des Niederschlags ergibt, bezüglich dessen sich Genaueres bereits früher unter »A. Einfluss sehr geringer Mengen von Zirkonerde auf das photometrische Verhalten der Glühkörpermischung, 99 Theile Thorerde 1 Theil Ceroxyd«, angegeben findet.

---

1) Diese Zeitschrift 37, 108 (1898).

2) Diese Zeitschrift 37, 109 (1898).

Versuche mit Glühkörpern, welche neben der Mischung, 99 Theile Thorerde 1 Theil Ceroxyd, je 5, 10 und 20 Procente Zirkonerde, Neodymoxyd, Lanthanoxyd und Yttererde enthalten.

Tabelle d.

Lfde. Nummer.	Zusammensetzung der Glühkörper:		Ständlicher Gasverbrauch in Litern:	Mittlere horizontale Lichtstärke in Hefnerlicht:	Ständlicher Gasverbrauch auf 1 Hefnerlicht in Litern:
	In 100 Theilen				
15[1]	95 Theile Thorerde-Ceroxyd (99:1) 5 Theile Zirkonerde	a	112	34	3,3
		b	112	35	3,2
		c	112	40	2,8
16[1]	90 Theile Thorerde-Ceroxyd (99:1) 10 Theile Zirkonerde	a	100	57	1,8
		b	99	51	1,9
		c	99	50	2,0
17[1]	80 Theile Thorerde-Ceroxyd (99:1) 20 Theile Zirkonerde	a	98	36	2,7
		b	99	42	2,3
		c	101	42	2,4
18	95 Theile Thorerde-Ceroxyd (99:1) 5 Theile Neodymoxyd	a	111	50	2,2
		b	112	52	2,1
		c	112	47	2,4
19	90 Theile Thorerde-Ceroxyd (99:1) 10 Theile Neodymoxyd	a	112	57	2,0
		b	112	45	2,5
		c	110	48	2,3
20	80 Theile Thorerde-Ceroxyd (99:1) 20 Theile Neodymoxyd	a	110	30	3,7
		b	111	32	3,4
		c	112	24	4,8

[1]) Zu den laufenden Nummern 15, 16 und 17 ist zu bemerken, dass bei den Nummern 16 und 17 die zum Imprägniren dienenden Flüssigkeiten stark durch Ausscheidungen getrübt waren und die Glühkörper Nummer 15 sehr erheblich eingingen. Durch diese Umstände mag das eigenthümliche photometrische Verhalten beeinflusst sein.

Lfde. Nummer.	Zusammensetzung der Glühkörper:		Stündlicher Gasverbrauch in Litern:	Mittlere horizontale Lichtstärke in Hefnerlicht:	Stündlicher Gasverbrauch auf 1 Hefnerlicht in Litern:
21	95 Theile Thorerde-Ceroxyd (99:1) 5 Theile Lanthanoxyd	a	110	52	2,1
		b	111	47	2,3
		c	112	59	1,9
22	90 Theile Thorerde-Ceroxyd (99:1) 10 Theile Lanthanoxyd	a	109	60	1,8
		b	111	50	2,2
		c	112	55	2,0
23	80 Theile Thorerde-Ceroxyd (99:1) 20 Theile Lanthanoxyd	a	110	48	2,3
		b	110	46	2,4
		c	110	40	2,8
24	95 Theile Thorerde-Ceroxyd (99:1) 5 Theile Yttererde	a	112	54	2.1
		b	112	50	2,2
		c	112	46	2,4
25	90 Theile Thorerde-Ceroxyd (99:1) 10 Theile Yttererde	a	110	50	2,2
		b	110	46	2,4
		c	110	48	2,3
26	80 Theile Thorerde-Ceroxyd (99:1) 20 Theile Yttererde	a	110	37	3,0
		b	110	33	3,3
		c	109	32	3,4

Die Lampen hatten vor der Prüfung etwa 35 Minuten gebrannt.

In den Tabellen d und e sind nun die Versuche enthalten, in welchen grössere Mengen der seltenen Erden der Glühkörpermischung, 99 Theile Thorerde 1 Theil Ceroxyd, zugefügt worden sind.

Alle Versuche der Tabelle d sind bei einem stündlichen Gasverbrauch von etwa 110 *l* und einem Gasdruck von etwa 29—30 *mm* Wassersäule durchgeführt worden.

Bei den Versuchen der Tabelle e ist wiederum auf die grösste erzielbare mittlere horizontale Lichtstärke eingestellt; der Gasdruck betrug in der Gasleitung bei geschlossenen Hähnen 42 mm Wassersäule und unmittelbar vor dem Apparate etwa 36 mm Wassersäule.

Tabelle e.

Lfde. Nummer.	Zusammensetzung der Glühkörper:		Grösste mittlere horizontale Lichtstärke in Hefnerlicht:	Stündlicher Gasverbrauch in Litern.	
				Gesammt-verbrauch:	Verbrauch auf 1 Hefnerlicht:
	In 100 Theilen				
27	95 Theile Thorerde-Ceroxyd (99:1) 5 Theile Zirkonerde	a	39	113	2,9
		b	40	119	3,0
		c	43	123	2,9
28	90 Theile Thorerde-Ceroxyd (99:1) 10 Theile Zirkonerde	a	65	106	1,6
		b	60	102	1,7
		c	56	126	2,3
29	80 Theile Thorerde-Ceroxyd (99:1) 20 Theile Zirkonerde	a	45	120	2,7
		b	49	116	2,4
		c	50	105	2,1
30	95 Theile Thorerde-Ceroxyd (99:1) 5 Theile Neodymoxyd	a	66	120	1,8
		b	62	126	2,0
		c	53	119	2,3
31	90 Theile Thorerde-Ceroxyd (99:1) 10 Theile Neodymoxyd	a	58	131	2,3
		b	52	141	2,7
		c	52	120	2,3
32	80 Theile Thorerde-Ceroxyd (99:1) 20 Theile Neodymoxyd	a	37	136	3,7
		b	40	143	3,6
		c	32	136	4.2
33	95 Theile Thorerde-Ceroxyd (99:1) 5 Theile Lanthanoxyd	a	69	126	1,8
		b	73	135	1.9
		c	64	133	2,1
34	90 Theile Thorerde-Ceroxyd (99:1) 10 Theile Lanthanoxyd	a	63	119	1,9
		b	66	135	2,1
		c	65	130	2,0
35	80 Theile Thorerde-Ceroxyd (99:1) 20 Theile Lanthanoxyd	a	54	124	2,3
		b	52	120	2,3
		c	51	131	2,6

Lfde. Nummer.	Zusammensetzung der Glühkörper:		Grösste mittlere horizontale Lichtstärke in Hefnerlicht:	Stündlicher Gasverbrauch in Litern.	
				Gesammt-verbrauch:	Verbrauch auf 1 Hefnerlicht:
36	95 Theile Thorerde-Ceroxyd (99:1) 5 Theile Yttererde	a	60	126	2,1
		b	62	126	2,0
		c	57	119	2,1
37	90 Theile Thorerde-Ceroxyd (99:1) 10 Theile Yttererde	a	53	122	2,3
		b	51	112	2,2
		c	51	131	2,6
38	80 Theile Thorerde-Ceroxyd (99:1) 20 Theile Yttererde	a	38	123	3,3
		b	38	121	3.2
		c	36	126	3,5

Die Lampen hatten vor der Prüfung 45—50 Minuten gebrannt.

Aus den in den Tabellen d und e enthaltenen Versuchen folgt, dass die erheblicheren Zusätze von Zirkonerde, Neodymoxyd, Lanthanoxyd und Yttererde stets einen Rückgang der Leuchtkraft der Glühkörpermischung, 99 Theile Thorerde 1 Theil Ceroxyd, bewirken, welcher bei hohem Gehalt an Lanthanoxyd und Zirkonerde weniger wie bei hohem Gehalt an Neodymoxyd und Yttererde hervorzutreten scheint.

In physikalischer Beziehung haben die Glühkörper im Vergleich mit dem Glühkörper, 99 Theile Thorerde 1 Theil Ceroxyd, theilweise mehr oder minder unangenehme Eigenschaften, indem dieselben bei dem Abbrennen in einzelnen Fällen schrumpfen, so dass sie geweitet werden müssen. Solche Glühkörper haben dann unter Umständen nicht mehr die normale Länge. Derartige Glühkörper können, besonders wenn sie noch Deformationen erlitten haben, in den photometrischen Resultaten Schwankungen aufweisen, wodurch die kleinen Unregelmässigkeiten bedingt sein mögen, welche sich bei meinen Zirkonerde enthaltenden Glühkörpern zeigen.

C. Beeinflussung des Leuchtvermögens durch wechselnden Zusatz von Ceroxyd zu Thoroxyd.

Zunächst stellte ich mir aus Thorit reines Thornitrat dar.

Zu diesem Zweck wurde hochprocentiger Thorit mit Salzsäure aufgeschlossen, die salzsaure Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt und mit Oxalsäure gefällt. Der abfiltrirte Niederschlag wurde mit oxalsaurem Ammon digerirt und die sich ergebende Lösung nach starkem

Verdünnen und längerem Stehen filtrirt. Die aus dem Filtrate durch Ansäuern mit Salzsäure ausgeschiedenen Oxalate wurden in Sulfate und durch Fällen mit Ammon und Lösen in Salzsäure in Chloride übergeführt. Die schwach salzsaure verdünnte Lösung wurde dann mit Natriumthiosulfat gefällt und der sich ergebende, gut ausgewaschene Niederschlag nach dem Lösen in Salzsäure ein zweites Mal durch Natriumthiosulfat abgeschieden. Durch Lösen in Salzsäure, Fällen mit Ammon, Lösen in Salpetersäure und Abdampfen ergab sich reines Thornitrat, welches auf die richtige Concentration für Imprägnationszwecke, 14,5 % Thorerde, eingestellt wurde.

Versuche mit Glühkörpern aus reiner Thorerde.

Tabelle f.

Lfde. Nummer.	Brennzeit vor der Prüfung:	Gas-verbrauch, stündlicher in Litern:	Gasdruck in *mm* Wasser-säule:	Mittlere horizontale Lichtstärke in Hefnerlicht:	Stündlicher Gasverbrauch auf 1 Hefnerlicht in Litern:
39	10 Minuten . .	98	25	4,2	23
40	10 „ . .	100	25	3.2	31
41	45 „ . .	101	30	2,7	37
42	45 „ . .	100	30	3,6	28
43	45 „ . .	102	30	2,6	39
	50 Stunden . .	116	33	1,7	68
	100 „ . .	114	33	1,9	60
44	45 Minuten . .	100	30	0,96	104
39	40 Minuten . .	129	40	3,7	35
40	40 „ . .	131	40	2,9	45
41	50 „ . .	130	45	2,6	50
42	50 „ . .	129	45	3,2	40
43	50 „ . .	135	45	2,2	61
44	50 „ . .	132	45	1,0	132

Ich bin dann zu Versuchen mit Mischungen von Thornitrat und Ceronitrat übergegangen, und zwar beginnend mit einem relativ sehr geringen Zusatz von Ceronitrat, aber aufsteigend bis zu sehr erheblichen Zusätzen von Ceronitrat. Man kann also die in den Tabellen g und h angeführten Glühkörper nur noch theilweise als Thor-Cerglühkörper ansprechen; theilweise sind dieselben auch als Cer-Thorkörper zu bezeichnen.

Die in der Tabelle g zusammengestellten Versuche sind bei einem stündlichen Gasverbrauch von 115 *l* und unter 115 *l*, die in die Tabelle h aufgenommenen Versuche bei einem stündlichen Gasverbrauch von etwa 130 *l* ausgeführt worden.

Versuche mit Glühkörpern, welche Thorerde und Ceroxyd in wechselnden Mengen enthalten.

Tabelle g.

Lfde. Nummer.	Zusammensetzung der Glühkörper:		Stündlicher Gasverbrauch in Litern:	Mittlere horizontale Lichtstärke in Hefnerlicht:	Stündlicher Gasverbrauch auf 1 Hefnerlicht in Litern:	Brennzeit vor der Prüfung in Minuten:
45	99,9 % Thorerde 0,1 % Ceroxyd	a	115	15	7,6	35
		b	115	17	6,7	35
46	99,8 % Thorerde 0,2 % Ceroxyd	a	100	24	4,1	35
		b	102	20	5,2	35
		c	102	24	4,3	35
		d	99	22	4,5	35
47	99,5 % Thorerde 0,5 % Ceroxyd	a	115	40	2,8	35
		b	116	42	2,8	35
48	99 % Thorerde 1 % Ceroxyd	a	115	54	2,1	35
		b	114	51	2,2	35
		c	100	70	1,4	45
		d	101	71	1,4	45
		e	111	67	1,7	35
		f	111	59	1,9	35
49	98 % Thorerde 2 % Ceroxyd	a	101	61	1,7	45
		b	100	70	1,4	45
50	97 % Thorerde 3 % Ceroxyd	a	101	59	1,7	45
		b	100	60	1,7	45
		c	102	47	2,1	25
		d	100	60	1,7	25
51	96 % Thorerde 4 % Ceroxyd	a	99	46	2,1	25
		b	100	45	2,2	25
52	95 % Thorerde 5 % Ceroxyd	a	99	39	2,6	25
		b	101	40	2,5	25
53	92,5 % Thorerde 7,5 % Ceroxyd	a	100	19	5,3	45
		b	100	13	7,5	45

Lfde. Nummer.	Zusammensetzung der Glühkörper:		Stündlicher Gasverbrauch in Litern:	Mittlere horizontale Lichtstärke in Hefnerlicht:	Stündlicher Gasverbrauch auf 1 Hefnerlicht in Litern:	Brennzeit vor der Prüfung in Minuten:
54	90% Thorerde 10% Ceroxyd	a b	101 101	11 9	9,5 11,0	45 45
55	80% Thorerde 20% Ceroxyd	a b c	101 103 100	8,4 6,1 7,4	12 17 14	35 35 35
56	70% Thorerde 30% Ceroxyd	a b c	100 101 101	6,5 6,3 3,8	15 16 27	35 35 35
57	60% Thorerde 40% Ceroxyd	a b	101 101	3,2 3,3	32 31	35 35
58	50% Thorerde 50% Ceroxyd	a b c	102 100 100	1,4 2,4 2,6	71 42 39	35 35 35
59	30% Thorerde 70% Ceroxyd	a b c	102 103 101	1,5 2,2 2,0	67 48 52	35 35 35

Der Gasdruck betrug bei allen Versuchen 28—30 mm Wassersäule.

Tabelle h.

Lfde. Nummer.	Zusammensetzung der Glühkörper:		Stündlicher Gasverbrauch in Litern:	Mittlere horizontale Lichtstärke in Hefnerlicht:	Stündlicher Gasverbrauch auf 1 Hefnerlicht in Litern:
60	99,8% Thorerde 0,2% Ceroxyd	a b c d	129 132 129 129	37 38 38 41	3,5 3,4 3,4 3,1
61	99,5% Thorerde 0,5% Ceroxyd	a b	133 129	62 56	2,1 2,3

Lfde. Nummer.	Zusammensetzung der Glühkörper:		Stündlicher Gasverbrauch in Litern:	Mittlere horizontale Lichtstärke in Hefnerlicht:	Stündlicher Gasverbrauch auf 1 Hefnerlicht in Litern:
62	99 % Thorerde 1 % Ceroxyd	a b	128 129	74 76	1,7 1,7
63	98 % Thorerde 2 % Ceroxyd	a b	130 131	60 68	2.2 1,9
64	97 % Thorerde 3 % Ceroxyd	a b c d	131 129 129 127	55 53 43 64	2,4 2,4 3,0 2,0
65	96 % Thorerde 4 % Ceroxyd	a b	131 129	31 36	4,2 3,5
66	95 % Thorerde 5 % Ceroxyd	a b	128 127	33 34	3,9 3,7
67	92,5 % Thorerde 7,5 % Ceroxyd	a b	129 130	17 14	7,6 9,6
68	90 % Thorerde 10 % Ceroxyd	a b	131 130	10 8,8	13 15
69	80 % Thorerde 20 % Ceroxyd	a b c	129 129 128	4,7 3,8 3,9	27 34 33
70	70 % Thorerde 30 % Ceroxyd	a b c	130 129 132	4,2 2,5 1,6	31 51 85
71	60 % Thorerde 40 % Ceroxyd	a b	129 130	1,6 1,4	79 93
72	50 % Thorerde 50 % Ceroxyd	a b c	129 128 127	1,2 1,3 1,5	110 98 87
73	30 % Thorerde 70 % Ceroxyd	a b c	130 130 131	1.2 1,7 1,6	110 76 79

Der Gasdruck betrug bei allen Versuchen 45—46 mm Wassersäule. Die Lampen hatten vor der Prüfung 40—50 Minuten gebrannt.

Im Hinblick auf die aus den Tabellen g und h sich ergebende Thatsache, dass bei einem erheblicheren Cergehalt die Lichtstärke sehr weitgehend sinkt, wurden ferner mit einer Lösung von reinem Ceronitrat entsprechender Concentration Strümpfe getränkt und in üblicher Weise Glühkörper dargestellt.

Versuche mit Glühkörpern aus reinem Cerdioxyd.

Tabelle i.

Lfde. Numm.	Brennzeit vor der Prüfung:	Gasverbrauch, stündlicher in Litern:	Gasdruck in *mm* Wassersäule:	Mittlere horizontale Lichtstärke in Hefnerlicht:	Stündlicher Gasverbrauch auf 1 Hefnerlicht in Litern:
74	35 Minuten	99	30	2,2	46
75	35 „	101	30	1,8	57
76	35 „	101	30	1,8	56
74	45 Minuten	125	46	2,0	61
75	45 „	132	46	1,8	72
76	45 „	134	46	2,0	67

Aus den Tabellen f, g, h und i folgt, dass Thor-Cerkörper, welche mehr als 10 % Ceroxyd enthalten, schon keine Leuchtkörper mehr sind, und dass die Leuchtkraft mit dem steigenden Cergehalt immer mehr und mehr zurückgeht. Es sind daher alle Körper mit höherem Gehalt an Ceroxyd als genau ebenso werthlos zu bezeichnen wie die reinen Thor- und die reinen Cerkörper.

Um die Versuche ganz erschöpfend durchzuführen, wurden mit Hülfe einer verstellbaren Conusdüse die Thor-Cerglühkörper, 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 7,5 und 10 % Ceroxyd enthaltend, auf die grösste erzielbare mittlere horizontale Lichtstärke eingestellt.

Die Resultate sind in die Tabelle k aufgenommen. Der Gasdruck betrug bei diesen Prüfungen in der Gasleitung bei geschlossenem Hahn 42 *mm* Wassersäule, unmittelbar vor der brennenden Lampe etwa 36 mm Wassersäule.

Versuche mit Thor-Cerglühkörpern.

Tabelle k.

Lfde. Nummer.	Zusammensetzung der Glühkörper:		Grösste mittlere horizontale Lichtstärke in Hefnerlicht:	Stündlicher Gasverbrauch in Litern. Gesammtverbrauch:	Verbrauch auf 1 Hefnerlicht:
77	99,5 % Thorerde . . .	a	73	134	1,8
	0,5 % Ceroxyd . . .	b	81	143	1,8
78	99 % Thorerde . . .	a	99	138	1,4
	1 % Ceroxyd . . .	b	82	122	1,5
		c	94	142	1,5
		d	88	134	1,5
79	98 % Thorerde . . .	a	68	133	1,9
	2 % Ceroxyd . . .	b	70	117	1,7
80	97 % Thorerde . . .	a	58	111	1,9
	3 % Ceroxyd . . .	b	58	114	2,0
81	96 % Thorerde . . .	a	53	108	2,0
	4 % Ceroxyd . . .	b	54	105	1,9
82	95 % Thorerde . . .	a	44	104	2,4
	5 % Ceroxyd . . .	b	35	97	2,8
83	92,5 % Thorerde . . .	a	29	102	3,5
	7,5 % Ceroxyd . . .	b	31	92	3.0
		c	28	94	3.4
84	90 % Thorerde . . .	a	21	81	3,9
	10 % Ceroxyd . . .	b	19	97	5,1
		c	22	84	3,8

Weiter wurden noch mit Thor-Cerglühkörpern, 0,1, 0,5 und 1 % Ceroxyd enthaltend, die in der Tabelle l zusammengestellten Dauerbrennversuche durchgeführt.

Dauerbrennversuche mit Thor-Cerglühkörpern.

Tabelle 1.

Lfde. Nummer.		Mittlere horizontale Lichtstärke in Hefnerlicht nach Brennstunden:										Gasdruck in mm Wassersäule:
		0	0,6	100	200	300	400	500	600	700	800	
	99,9% Thorerde 0,1% Ceroxyd. a	—	15	10	10	8	7,8	6,5	7,3	7,1	7,7	25—28
	Stündl. Gasverbrauch in Litern . . .	—	115	114	116	116	116	116	116	117	114	
85	Stündl. Gasverbrauch auf 1 Hefnerlicht (in Litern)	—	7,6	12	11	14	15	18	16	16	15	
	b	—	17	13	12	8,8	9,3	8,2	7,2	6,8	7,5	25—28
	Stündl. Gasverbrauch in Litern . . .	—	115	115	116	116	116	116	115	119	114	
	Stündl. Gasverbrauch auf 1 Hefnerlicht (in Litern)	—	6,7	9,1	10	13	12	14	16	18	15	
	99,5% Thorerde 0,5% Ceroxyd. a	—	40	34	32	27	27	25	24	23	22	25—28
	Stündl. Gasverbrauch in Litern . . .	—	115	115	116	117	116	116	115	115	113	
86	Stündl. Gasverbrauch auf 1 Hefnerlicht (in Litern)	—	2,8	3,3	3,6	4,3	4,3	4,6	4,8	5,0	5,2	
	b	--	42	29	25	20	20	19	19	17	17	25—28
	Stündl. Gasverbrauch in Litern . . .	—	116	114	116	115	114	116	115	115	116	
	Stündl. Gasverbrauch auf 1 Hefnerlicht (in Litern)	—	2,8	4,0	4,7	5,7	5,7	6,1	6,1	6,7	6,7	

Lfde. Nummer.		Mittlere horizontale Lichtstärke in Hefnerlicht nach Brennstunden:										Gasdruck in mm Wassersäule:
		0	0,6	100	200	300	400	500	600	700	800	
	99% Thorerde 1% Ceroxyd.[1]) a	—	54	44	41	39	38	38	33	35	32	25—28
	Ständl. Gasverbrauch in Litern . . .	—	115	113	116	115	116	115	116	114	114	
	Stündl. Gasverbrauch auf 1 Hefnerlicht (in Litern)	—	2,1	2,6	2,9	2,9	3,0	3,0	3,5	3,3	3,6	
	b	—	51	42	40	34	36	35	30	29	29	25—28
87	Stündl. Gasverbrauch in Litern . . .	—	114	115	115	115	114	116	116	116	117	
	Stündl. Gasverbrauch auf 1 Hefnerlicht (in Litern)	—	2,2	2,7	2,9	3,4	3,2	3,3	3,9	4,0	4,0	
	c[2])	62,5	—	44,4	43,5	42,5	39,0	30.7	27,8	24,2	23,0	31—34,5
	Stündl. Gasverbrauch in Litern . . .	129	—	129,5	133	129	126	129	127,5	121,5	120	
	Stündl. Gasverbrauch auf 1 Hefnerlicht (in Litern)	2,1	—	2,9	3,1	3,0	3,2	4,2	4,6	5,0	5,2	

[1]) Söhren (Schilling's Journal f. Gasbeleuchtung u. Wasserversorgung **89**, 582) fand bei Auerkörpern (99% Thorerde: 1% Ceroxyd) bei einem Dauerbrennversuch:

	nach dem Abbrennen.	100 Std.	200 Std.	300 Std.	400 Std.	500 Std.	600 Std.	700 Std.	800 Std.	1200 Std.
Lichtstärke in Hefnerlicht	84,3	68	63,2	57,8	57,8	50,4	50,4	50,4	47,3	40,3
Stündl. Gasverbrauch in Litern . .	132	130	160	158	138	133	143	140	120	154
Stündl. Gasverbrauch auf 1 Hefnerlicht	1.6	1,9	2,6	2,8	2,4	2,5	2,8	2,7	2,6	3,8

[2]) Dieser Dauerbrennversuch ist von Dr. Hugo Krüss, Hamburg, mit von mir stammenden Glühstrümpfen durchgeführt worden.

Nach den Tabellen g und h erscheint es als zulässig bei Thor-Cerglühkörpern mit geringem Cergehalt aus dem photometrischen Resultat auf die Menge des vorhandenen Ceroxyds annähernd zu schliessen. Somit kann man auch das Lichtemissionsvermögen der aus Thornitrat dargestellten Glühkörper als einen Maassstab für den Gehalt desselben an Ceroxyd betrachten, zumal die kleinen Mengen begleitender seltenen Erden ohne wesentlichen Einfluss sind. Es belegen dies am besten die Beispiele auf Seite 523, Tabelle m.

Was noch kurz die Glühfarbe betrifft, so wird die Beobachtung derselben nach meinen Erfahrungen im Allgemeinen durch Nebenumstände erschwert. Es ist bei ihrer Feststellung von Einfluss, ob die Untersuchung in der Dunkelkammer, bei Tageslicht oder in der Dunkelkammer neben einer anderen Lichtquelle vorgenommen wird. Weiter kommt der Gasverbrauch in Betracht. Auf einem und demselben Brenner habe ich durch Verstellen der Conusdüse, einen und denselben Glühkörper bei schwächerem Gasverbrauch zum Leuchten mit gelber, bei stärkerem Gasverbrauch zum Leuchten mit weisser Glühfarbe gebracht.

Im Besonderen auf die Glühfarbe der Thor-Cerglühkörper eingehend, bemerke ich, dass meine Beobachtungen im Wesentlichen mit denjenigen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, Abtheilung II, Charlottenburg, übereinstimmen.

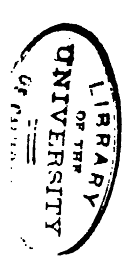
Der letzteren hatte ich den Auftrag ertheilt, die Glühfarbe von reinen Thor-, reinen Cer- und Thor-Cerglühkörpern, 0,2, 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 7,5 und 10 % Ceroxyd enthaltend, im Vergleich mit Auer-Glühkörpern (99 % Thorerde : 1 % Ceroxyd) festzustellen. Die Thor-Cerglühkörper hatte ich der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt gegenüber mit den Buchstaben a bis i bezeichnet. Den betreffenden Bericht der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt lasse ich wortgetreu folgen:

»Die Prüfung auf die Glühfarbe wurde durch Vergleich mit der »Reichsanstalt gehörigen Auer-Glühkörpern ausgeführt. Dabei ergab »sich bei den mit c (99 % Thorerde : 1 % Ceroxyd) und d (98 % Thor-»erde : 2 % Ceroxyd) bezeichneten nahezu Farbengleichheit mit den »Auerkörpern. Die übrigen Glühkörper zeigten schon mit blossem Auge »(also ohne Benutzung eines Photometers) eine Färbungsdifferenz, und »zwar erschien, wie im Photometer deutlich zu sehen war, das Licht

Versuche mit Glühkörpern, dargestellt aus nicht reinem Thornitrat.

Tabelle m.

Laufende Nummer.	Zusammensetzung: Thorerde.	Ceroxyd.	Neodymoxyd und Lanthanoxyd.	Yttererde.	Gasverbrauch, stündlicher in Litern:	Gasdruck in mm Wassersäule etwa:	Mittlere horizontale Lichtstärke in Hefnerlicht:	Gasverbrauch, stündlicher in Litern:	Gasdruck in mm Wassersäule etwa:	Mittlere horizontale Lichtstärke in Hefnerlicht:
88	99,891 %	0,077 %	0,023 %	0,009 %	98 101	25 25	15 17	131 133	40 40	13 18
89	99,808 %	0,098 %	0,094 %	Spur	103 104	30 30	18 18	132 132	45 45	19 20
90	99,669 %	0,093 %	0,149 %	0,089 %	100 101	30 30	21 22	133 131	45 45	25 21
91	99,790 %	0,123 %	0,074 %	0,013 %	100 101	30 30	16 20	130 131	45 45	17 20
92	99,635 %	0,202 %	0,147 %	0,016 %	101 101	25 25	24 27	133 130	40 40	31 31
93	99,631 %	0,209 %	0,160 %	Spur	101	30	31	132	45	32
94	98,91 %	0,38 %	Spur	—	100 101	25 25	34 40	130 130	40 40	26 37
95	98,636 %	0,486 %	0,630 %	0,248 %	100 99	30 30	41 39	132 133	45 45	45 49



»der Glühkörper a (99,8 % Thorerde : 0,2 % Ceroxyd) und b (99,5 % »Thorerde : 0,5 % Ceroxyd) grünlich im Vergleich zu dem Lichte der »Auerkörper, das dagegen gelblich aussah; dagegen hatten die mit »e (97 % Thorerde : 3 % Ceroxyd), f (96 % Thorerde : 4 % Ceroxyd), »g (95 % Thorerde : 5 % Ceroxyd), h (92,5 % Thorerde : 7,5 % Cer»oxyd) und i (90 % Thorerde : 10 % Ceroxyd) bezeichneten Glühkörper »einen gelblichen Farbenton im Vergleich zu dem grünlichen Lichte »der Auerkörper; am stärksten trat dieser gelbliche Ton bei den Glüh»körpern h (92,5 % Thorerde : 7,5 % Ceroxyd) und i (90 % Thor»erde : 10 % Ceroxyd) hervor. Die reinen Thor- und Cerkörper sahen »röthlich gelb im Vergleich zu dem grünlichen Lichte der Auerkörper »aus.«

Wie mit dem 10 % übersteigenden Gehalt an Ceroxyd die Leuchtkraft der Thor-Cerglühkörper sich rasch derjenigen der reinen Cerkörper nähert, so geht auch die Glühfarbe in die der reinen Cerkörper, in röthlich gelb, über.

Bezüglich der Glühfarbe von Körpern, 20, 30, 40 und 50 % Ceroxyd enthaltend, stellt die Physikalisch-Technische Reichsanstalt gutachtlich fest, dass diese Körper (derselben unter den Nummern 19—22 übergeben) »schon mit blossem Auge (also ohne Benutzung des Photometers) »eine Färbungsdifferenz zeigten, und zwar erschien, wie im Photometer »deutlich zu sehen war, das Licht dieser Glühkörper röthlich gelb im »Vergleich zu dem Lichte der Auerkörper, das dagegen grünlich aussah.«

Amtliche Verordnungen und Erlasse.

Zur Prüfung des als Denaturirungsmittel zugelassenen Essigs.[1])

Bekanntmachung.

Der Bundesrath hat in seiner Sitzung vom 3. December 1896 beschlossen,

der Anleitung zur Prüfung des als Denaturirungsmittel zugelassenen Essigs (Anlage R. 6 der vorläufigen Ausführungsbestimmungen zum Branntweinsteuergesetz vom 24. Juni 1887) als Absatz 2 Folgendes hinzuzufügen:

»Da der Gehalt der Doppelt-Normalnatronlösung an Aetznatron und damit ihr Wirkungswerth durch den Einfluss der Luft verändert werden kann, so ist ihre Beschaffenheit vor jeder Verwendung zu prüfen. Dies geschieht mit Hülfe einer volumetrischen Normalsäure (Essigsäure, Salzsäure oder Schwefelsäure), welche von der Steuerbehörde aus einer Apotheke oder von einem als zuverlässig bekannten Chemiker zu beschaffen ist, und von der etwa 100 *cc* in sauberen, durch Glas-, Kautschuk- oder glatte Korkstopfen wohl verschlossenen Flaschen von den Beamten zu den Denaturirungen mitzunehmen sind. Diese Normalsäure wird genau wie ein zu prüfender Essig in den Essigprober gegossen, bis die unterste Marke erreicht ist, und nach Zusatz von Phenolphtaleïnlösung allmählich mit der Lauge versetzt, bis Rothfärbung eintritt. Das Flüssigkeitsniveau soll dann den Theilstrich 6 gerade erreichen oder ihn höchstens um $^{1}/_{4}$ des Abstandes bis zur nächsten Marke überschreiten. Ist mehr Lauge erforderlich, so ist sie zu verwerfen und durch neue zu ersetzen.«

Berlin, den 15. December 1896. Der Reichskanzler.
In Vertretung: v. Koerner.

---

[1]) Vergl. hierzu diese Zeitschrift **28**, A. V. u. E. *33* ff. speciell S. *35*, **13** (1889).

Zur Instruction für die zolltechnische Unterscheidung des Talgs, der schmalzartigen Fette und der unter No. 26 i des Zolltarifs fallenden Kerzenstoffe u. s. w.[1]

Bekanntmachung.

Der Bundesrath hat in seiner Sitzung vom 17. December 1896 beschlossen, dass die Instruction für die zolltechnische Unterscheidung des Talgs, der schmalzartigen Fette und der unter Nr. 26 i des Zolltarifs fallenden Kerzenstoffe u. s. w. vom 30. Januar 1896 wie folgt, abgeändert, beziehungsweise ergänzt wird:

1. In Ziffer I letzter Absatz sind die Worte »und in der Regel einen Erstarrungspunkt über 50 ° C. zeigen« zu ersetzen durch »und einen Erstarrungspunkt nicht über 50 ° C. zeigen«.
2. Demselben Absatze wird am Schlusse nachstehende Bestimmung hinzugefügt:
   Als Grundlage für die Berechnung der freien Fettsäure hat die Durchschnittszahl (270) des Moleculargewichts der Stearinsäure (284) und der Palmitinsäure (256) zu dienen.
3. In Ziffer I ist zwischen dem ersten und zweiten Absatz folgende Bestimmung einzuschalten:
   Von der Feststellung des Erstarrungspunktes kann bei den nicht in Schmalz von Schweinen oder Gänsen bestehenden Fetten nur abgesehen werden, wenn die Verzollung des zur Abfertigung gestellten Fettes zum Satz der No. 26 h oder i angeboten wird, oder wenn die vorgeführte Waare bei einer Temperatur von 17,5 bis 18,5 ° C. schmalzartige Consistenz zeigt, und der Zollpflichtige dies anerkennt, beziehungsweise sich mit der Anwendung des höheren Zollsatzes einverstanden erklärt.

Berlin, den 19. December 1896. Der Reichskanzler.
In Vertretung: v. Koerner.

Bekanntmachung, betreffend die Aichung von chemischen Messgeräthen, vom 2. Juli 1897.

Vorschriften über die Aichung von chemischen Messgeräthen.

§ 1. Als weitere Gattungen der in der Bekanntmachung vom 26. Juli 1893[2]) aufgeführten Messgeräthe zum ausschliesslichen Gebrauche für chemische Analysen wässriger Flüssigkeiten werden zur

---

[1]) Vergl. hierzu diese Zeitschrift **31**, A. V. u. E. *24* ff. (1892). beziehungsweise **35**, A. V. u. E *2* ff (1896).
[2]) Reichs-Gesetzblatt Beilage zu No. 30 (1893); vergl. diese Zeitschrift **33**, A. V. u. E. *1* (1894).

Aichung zugelassen: a) zum Gebrauche bei Zuckeruntersuchungen Kolben mit zwei Strichen und Kolben mit einem Striche oder mit zwei Strichen für eine Temperatur von 20° (§ 2); b) zum Gebrauche für Zähigkeitsmesser Kolben mit zwei Strichen für eine Temperatur von 20° (§ 3); c) Kolben zu 150, 300, 350, 400, 450, 550, 600, 650, 700, 750, 800, 850, 900, 950 *cc* (§ 4); d) Messgläser mit unvollständiger Eintheilung (§ 5); e) Ueberlaufpipetten (§ 6). Die unter a bis e genannten Messgeräthe sollen den Vorschriften der vorgedachten Bekanntmachung genügen, soweit die nachstehenden Bestimmungen nicht Anderes enthalten.

§ 2. Kolben für Zuckeruntersuchungen. 1. Die Kolben sind nur auf Einguss und nur für einen Raumgehalt von 50, 100 oder 200 *cc* zulässig. Ein zweiter Strich darf nur über dem den bezeichneten Raumgehalt abgrenzenden Striche gezogen sein, und soll von diesem bei einem Raumgehalt des Kolbens von

	50	100	200 *cc*
um mindestens	10	15	30 *mm*

abstehen. Zwischen den beiden Strichen darf der Hals ausgebaucht sein, so jedoch, dass er über dem unteren und unter dem oberen Striche noch mindestens je 3 *mm* cylindrisch verläuft. Der von den beiden Strichen abgegrenzte Raumgehalt darf nicht mehr als den zehnten Theil und nicht weniger als den zweihundertsten Theil des von dem unteren Striche abgegrenzten Raumgehaltes betragen. 2. Ausser der Bezeichnung E, oder Eing., oder Einguss soll als Temperatur auf dem Kolben + 15° C. oder + 20° C. aufgeätzt sein. Die Raumgehaltsangabe auf dem Körper des Kolbens soll auch bei den Kolben mit zwei Strichen die dem unteren Striche entsprechende sein, ausserdem ist bei solchen Kolben in der Mitte zwischen den beiden Strichen der von diesen abgegrenzte Raumgehalt in Cubikcentimetern (*cc*) oder Theilen des Liters (0, . . . l) aufzuätzen. 3. Die innere Weite des Halses soll bei einem Raumgehalte des Kolbens von

	50	100	200 *cc*
nicht mehr als	10	12	15 *mm*

betragen. 4. Bei Kolben mit zwei Strichen muss der Abstand des oberen Striches vom Rande mindestens 50 *mm* betragen. Bei Kolben mit einem Striche muss der Abstand dieses Striches vom Rande bei einem Raumgehalt des Kolbens von

50 und 100	200 *cc*
mindestens 50	70 *mm*

betragen. 5. Die nach § 4, Ziffer 1 der Bekanntmachung vom 26. Juli 1893 im Mehr oder Minder zuzulassenden Fehler für Kolben zu 50, 100, 200 *cc* auf Einguss gelten in gleichem Betrage auch für den durch einen etwaigen zweiten Strich abgegrenzten Gesammtraumgehalt des Kolbens. Ausserdem darf bei Kolben mit zwei Strichen der Fehler der von den beiden Strichen abgegrenzten Raumgehaltes im Mehr oder

Minder die Hälfte des für den übrigen Raumgehalt zuzulassenden Fehlers nicht überschreiten. 6. Die Stempelung geschieht wie bei den bereits aichfähigen Kolben. Bei Kolben mit zwei Strichen ist jedoch auch über dem oberen Striche ein Stempel anzubringen; der Stempel zum unteren Striche darf auch unterhalb desselben aufgeätzt werden. 7. An Gebühren werden ausser der Abfertigungsgebühr von 10 Pf. für jedes eingereichte Geräth erhoben: a) bei der Aichung für Kolben mit einem Striche 40 Pf., für Kolben mit zwei Strichen 60 Pf., b) bei blosser Prüfung für jede geprüfte Stelle 10 Pf.

§ 3. Kolben für Zähigkeitsmesser. 1. Die Kolben sind nur auf Ausguss und nur mit zwei Strichen, einem für 200 und einem für 240 *cc*, zulässig. Zwischen den beiden Strichen soll der Hals ausgebaucht sein, so jedoch, dass er über dem unteren und unter dem oberen Striche zu beiden Seiten der Ausbauchung noch mindestens je 3 *mm* cylindrisch verläuft. 2. Die innere Weite des Halses soll an beiden Strichen nicht mehr als 20 *mm* betragen. 3. Im Uebrigen gelten die Vorschriften im § 2 Ziffer 2 und 4 bis 7 mit der Maassgabe, dass auf die Kolben A, oder Ausg., oder Ausguss und die Temperatur $+ 20^0$ C. aufzuätzen ist, und dass als Fehlergrenzen diejenigen der Kolben auf Ausguss gelten.

§ 4. Andere Kolben. Mit Rücksicht auf die Zulassung der im § 1 unter c bezeichneten Kolben erhalten die Vorschriften der Bekanntmachung vom 26. Juli 1893, soweit sie sich auf Kolben beziehen, folgende Fassung:

§ 2 Ziffer 5. Da, wo der Strich angebracht ist, soll die innere Weite des Kolbenhalses nicht weniger als 6 *mm*, und bei einem Raumgehalte des Kolbens von

	2	1 bis ½ (0,5)	0,45 bis einschliesslich ¼ (0,25)	0,2 bis 0,1	0,05 *l*
nicht mehr als	25	20	15	12	10 *mm*

betragen.

§ 4 Ziffer 1. Die im Mehr oder Minder zuzulassenden Fehler dürfen höchstens betragen bei Kolben

Sollraumgehalt		auf Aufguss
von 2 *l*	. . . .	1 *cc*
von 1 bis einschliesslich 0,55 »	. . . .	0,6 »
» 0,5 » » 0,30 »	. . . .	0,3 »
» 0,25 » » 0,1 »	. . . .	0,2 »
von 0,05 »	. . . .	0,1 »

bei Kolben auf Einguss die Hälfte dieser Werthe.

§ 5. Messgläser mit unvollständiger Eintheilung. 1. Der unterste Theilstrich dieser Messgläser, welche mit festem Fusse versehen sein können oder nicht, grenzt an einen nicht eingetheilten, cylindrischen oder ausgebauchten Abschnitt mit einem Raumgehalte von

ganzen Cubikcentimetern ab. 2. Die Messgläser müssen, wenn sie unten ausgebaucht sind, unterhalb des untersten Striches noch mindestens 15 *mm* cylindrisch verlaufen. Eine etwaige Ausbauchung oberhalb des obersten Striches darf erst in mindestens 30 *mm* Abstand von diesem beginnen. 3. Die Eintheilung des Messglases soll wie bei den bereits aichfähigen Messgläsern eingerichtet sein, wobei die Bezifferung des untersten Striches den Raumgehalt des nicht eingetheilten Abschnittes anzugeben hat. In Betreff der Zulässigkeit der Eintheilungen (§ 3 Ziffer 1 und 2 der Bekanntmachung vom 26. Juli 1893) gilt als Gesammtraumgehalt der Raum zwischen dem ersten und letzten Striche, doch darf dieser Raumgehalt, ebenso wie der des nicht eingetheilten unteren Abschnittes, 100 *cc* nicht übersteigen. 4. Die Stempelung unterhalb des untersten Striches dient zugleich zur Beglaubigung für den Raumgehalt des nicht eingetheilten Abschnittes.

§ 6. Ueberlaufpipetten. 1. Die Ueberlaufpipetten sind Vollpipetten, deren Raumgehalt oben statt durch einen Strich am Ansaugrohr, durch den Rand dieses Rohres selbst begrenzt wird. Ihre übrige Einrichtung kann diejenige der gewöhnlichen Vollpipetten sein, wobei die Füllung durch das Ablaufrohr selbst geschieht, oder es kann ein besonderes Zuführungsrohr vorhanden sein, welches mit einem in das Ablaufrohr eingesetzen Hahne in Verbindung steht. 2. Der Rand des oberen Rohres soll eben sein und eine lichte Weite von nicht mehr als 3 *mm* bei Pipetten bis zu einschliesslich 500 *cc*, und von nicht mehr als 5 *mm* bei grösseren Pipetten haben. Das obere Rohr darf nicht länger sein als 75 *mm*, das untere nicht länger als 150 *mm*. Die Ueberlaufpipetten dürfen beliebige Maassgrössen von 1 bis einschliesslich 2000 *cc* enthalten. 3. Die Entleerungsdauer für Ueberlaufpipetten von 1 bis einschliesslich 200 *cc* Raumgehalt soll diejenige für gewöhnliche Vollpipetten sein; für die anderen beträgt sie bei einem Raumgehalte von mehr als:

200 bis 500	500 bis 1000	1000 bis 2000 *cc*
55 bis 65	110 bis 130	170 bis 200 Secunden.

4. Als Fehlergrenzen gelten für Ueberlaufpipetten mit einem Raumgehalt von 1 bis einschliesslich 200 *cc* die für gewöhnliche Vollpipetten vorgeschriebenen; für die anderen betragen sie bei einem Raumgehalt von mehr als:

200	bis einschliesslich	500 *cc*	0,2 *cc*
500	» »	1000 »	0,3 »
1000	» »	2000 »	0,5 »

5. Die Ueberlaufpipetten erhalten mindestens drei Stempel, von denen einer über die Bezeichnung, der zweite unmittelbar unter den Rand des oberen Rohres, der dritte auf das Ablaufrohr dicht an der Mündung zu setzen ist. Ein vierter Stempel ist für den Fall, dass der Messraum auch nach unten durch einen Strich abgegrenzt ist, unmittelbar unter diesem Striche aufzubringen. 6. An Gebühren werden ausser der

Abfertigungsgebühr von 10 Pf. erhoben: a) bei der Aichung für Ueberlaufpipetten bis einschliesslich 200 *cc* 40 Pf., für Ueberlaufpipetten von mehr als 200 *cc* 60 Pf.; b) bei blosser Prüfung für Ueberlaufpipetten bis einschliesslich 200 *cc* 10 Pf., für Ueberlaufpipetten von mehr als 200 *cc* 30 Pf.

§ 7. Aichungsstellen. Die Aichung aller genannten Messgeräthe erfolgt durch die Normalaichungscommision oder durch die zur Aichung chemischer Messgeräthe ermächtigten Stellen.

§ 8. 1. In Abänderung der Bestimmung im § 2 Ziffer 4 der Bekanntmachung vom 26. Juli 1893 werden auch Kolben zu 50 und 100 *cc* zugelassen, bei denen der Abstand des den Raumgehalt abgrenzenden Striches vom Rande mindestens 50 *mm* beträgt. 2. Die Bestimmung im § 3 Ziffer 2 der Bekanntmachung vom 26. Juli 1893 erhält folgenden Zusatz: Zulässig ist es, Messgeräthe mit einem Gesammtraumgehalte von 5 *cc* in 0,1 *cc*, und solche mit einem Gesammtraumgehalte von 10 *cc* in 0,2 *cc* einzutheilen. 3. Die Bestimmung im letzten Absatze des § 4 Ziffer 2 der gleichen Bekanntmachung erhält folgende Fassung: Ferner darf der im Mehr oder Minder zuzulassende Fehler für den von jedem Striche abgegrenzten Raumgehalt sowie für den Raumgehalt, welchen zwei Striche zwischen einander abgrenzen, nicht grösser sein als die Hälfte des zulässigen Fehlers des Gesammtraumgehaltes, falls es sich um einen Sollraumgehalt von weniger als die Hälfte des Gesammtraumgehaltes handelt, und nicht grösser als der ganze Betrag dieses Fehlers, falls dabei als Sollraumgehalt die Hälfte oder mehr des Gesammtraumgehaltes in Frage kommt. Die Theilung soll auch nach dem Augenscheine gleichmässig sein. Keinesfalls dürfen benachbarte kleinste Theilabschnitte um mehr als ein Viertel ihrer durchschnittlichen Länge von einander abweichen.

Berlin, 2. Juli 1897. Kaiserl. Normal-Aichungs-Commission

Hopf.

Bekanntmachung, betreffend Vorschriften für die chemische Untersuchung von Fetten und Käse.

Auf Grund des § 12 Ziffer 2 des Gesetzes, betreffend den Verkehr mit Butter, Käse, Schmalz und deren Ersatzmitteln, vom 15. Juni 1897 (Reichs-Gesetzbl. S. 475) hat der Bundesrath in seiner Sitzung vom 22. März d. J. die nachstehend abgedruckte Anweisung zur chemischen Untersuchung von Fetten und Käsen festgestellt.

Berlin, den 1. April 1898. Der Reichskanzler.

In Vertretung: Graf v. Posadowsky.

Anweisung zur chemischen Untersuchung von Fetten und Käsen.

I. Untersuchung von Butter.

A. Probeentnahme.

1. Die Entnahme der Proben hat an verschiedenen Stellen des Buttervorraths zu erfolgen, und zwar von der Oberfläche, vom Boden und aus der Mitte. Zweckmässig bedient man sich dabei eines Stechbohrers aus Stahl. Die entnommene Menge soll nicht unter 100 *g* betragen.

2. Die einzelnen entnommenen Proben sind mit den Handelsbezeichnungen (z. B. Dauerbutter, Tafelbutter etc.) zu versehen.

3. Aufzubewahren und zu versenden ist die Probe in sorgfältig gereinigten Gefässen von Porzellan, glasirtem Thone, Steingut (Salbentöpfe der Apotheker) oder von dunkel gefärbtem Glas, welche sofort möglichst luft- und lichtdicht zu verschliessen sind. Papierumhüllungen sind zu vermeiden. Die Versendung geschehe ohne Verzug. Insbesondere für die Beurtheilung eines Fettes auf Grund des Säuregrads ist jede Verzögerung, ungeeignete Aufbewahrung sowie Unreinlichkeit von Belang.

B. Ausführung der Untersuchung.

Die Auswahl der bei der Butteruntersuchung auszuführenden Bestimmungen richtet sich nach der Fragestellung. Handelt es sich um die Untersuchung einer Butter auf fremde Fette, so ist zunächst die Prüfung auf Sesamöl, die refractometrische Prüfung und demnächst die Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren auszuführen. Je nach dem Ausfalle dieser Bestimmungen kann die Anwendung anderer Prüfungsverfahren nothwendig werden; die Wahl der Verfahren hat der Chemiker von Fall zu Fall unter Berücksichtigung der näheren Umstände vorzunehmen.

1. Bestimmung des Wassers.

5 *g* Butter, die von möglichst vielen Stellen des Stückes zu entnehmen sind, werden in einer mit gepulvertem, ausgeglühtem Bimssteine beschickten, tarirten, flachen Nickelschale abgewogen, indem man mit einem blanken Messer dünne Scheiben der Butter über dem Schalenrand abstreift; hierbei ist für möglichst gleichförmige Vertheilung Sorge zu tragen. Die Schale wird in einen Soxhlet'schen Trockenschrank mit Glycerinfüllung oder einen Vacuumtrockenapparat gestellt. Nach einer halben Stunde wird die im Trockenschrank erfolgte Gewichtsabnahme festgestellt; fernere Gewichtscontrolen erfolgen nach je weiteren 10 Minuten, bis keine Gewichtsabnahme mehr zu bemerken ist; zu langes Trocknen ist zu vermeiden, da alsdann durch Oxydation des Fettes wieder Gewichtszunahme eintritt.

2. Bestimmung von Caseïn, Milchzucker und Mineralbestandtheilen.

5 bis 10 *g* Butter werden in einer Schale unter häufigem Umrühren etwa 6 Stunden im Trockenschranke bei 100° C. vom grössten Theile des Wassers befreit; nach dem Erkalten wird das Fett mit etwas absolutem Alkohol und Aether gelöst, der Rückstand durch ein gewogenes Filter von bekanntem geringem Aschengehalte filtrirt und mit Aether hinreichend nachgewaschen.

Der getrocknete und gewogene Filterinhalt ergibt die Menge des wasserfreien Nichtfetts (Caseïn + Milchzucker + Mineralbestandtheile).

Zur Bestimmung der Mineralbestandtheile wird das Filter sammt Inhalt in einer Platinschale mit kleiner Flamme verkohlt. Die Kohle wird mit Wasser angefeuchtet, zerrieben und mit heissem Wasser wiederholt ausgewaschen; den wässerigen Auszug filtrirt man durch ein kleines Filter von bekanntem geringem Aschengehalte. Nachdem die Kohle ausgelaugt ist, gibt man das Filterchen in die Platinschale zur Kohle, trocknet beide und verascht sie. Alsdann gibt man die filtrirte Lösung in die Platinschale zurück, verdampft sie nach Zusatz von etwas Ammoniumcarbonat zur Trockne, glüht ganz schwach, lässt im Exsiccator erkalten und wägt.

Zieht man den auf diese Weise ermittelten Gehalt an Mineralbestandtheilen von der Gesammtmenge von Caseïn + Milchzucker + Mineralbestandtheilen ab, so erhält man die Menge des im Wesentlichen aus Kaseïn und Milchzucker bestehenden »organischen Nichtfetts«.

Die Bestimmung des Chlors erfolgt entweder gewichtsanalytisch oder maassanalytisch in dem wässerigen Auszuge der Asche, beziehungsweise bei hohem Kochsalzgehalte der Asche in einem abgemessenen Theile des auf ein bestimmtes Volumen gebrachten Aschenauszugs nach folgenden Verfahren:

a) Gewichtsanalytisch.

Der wässerige Auszug der Asche oder ein abgemessener Theil desselben wird mit Salpetersäure angesäuert und das Chlor mit Silbernitratlösung gefällt. Der Niederschlag von Chlorsilber wird auf einem Filter von bekanntem geringem Aschengehalte gesammelt und bei 100° getrocknet. Dann wird das Filter in einem gewogenen Porzellantiegel verbrannt. Nach dem Erkalten befeuchtet man den Rückstand mit einigen Tropfen Salpetersäure und Salzsäure, verjagt die Säuren durch vorsichtiges Erhitzen, steigert dann die Hitze bis zum Schmelzen des Chlorsilbers und wägt nach dem Erkalten. Jedem Gramm Chlorsilber entsprechen 0,247 *g* Chlor oder 0,408 *g* Chlornatrium.

b) Maassanalytisch.

Man versetzt den wässerigen Aschenauszug, beziehungsweise einen abgemessenen Theil desselben, mit 1 bis 2 Tropfen einer kalt gesättigten

Lösung von neutralem, gelbem Kaliumchromat und titrirt ihn unter fortwährendem sanften Umschwenken oder Umrühren mit $^1/_{10}$ Normal-Silbernitratlösung; der Endpunkt der Titration ist erreicht, wenn eine nicht mehr verschwindende Rothfärbung auftritt. Jedem Cubikcentimeter $^1/_{10}$ Normal-Silbernitratlösung entsprechen 0,003545 *g* Chlor oder 0,00585 *g* Chlornatrium.

Zur Bestimmung des Caseïns wird aus einer zweiten etwa gleichgrossen Menge Butter durch Behandlung mit Alkohol und Aether und darauf folgendes Filtriren durch ein schwedisches Filter die Hauptmenge des Fettes entfernt. Filter nebst Inhalt gibt man in ein Rundkölbchen aus Kaliglas, fügt 25 *cc* concentrirte Schwefelsäure und 0,5 *g* Kupfersulfat hinzu und erhitzt zum Sieden, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist. Alsdann übersättigt man die saure Flüssigkeit in einem geräumigen Destillirkolben mit ammoniakfreier Natronlauge, destillirt das dadurch frei gemachte Ammoniak über, fängt es in einer abgemessenen überschüssigen Menge $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure auf und titrirt die Schwefelsäure zurück. Durch Multiplication der gefundenen Menge des Stickstoffs mit 6,25 erhält man die Menge des vorhandenen Caseïns.

Der Milchzucker wird aus der Differenz von Caseïn + Milchzucker + Mineralbestandtheilen und den einzeln ermittelten Mengen von Caseïn und Mineralbestandtheilen berechnet.

3. Bestimmung des Fettes.

Der Fettgehalt der Butter wird mittelbar bestimmt, indem man die für Wasser, Caseïn, Milchzucker und Mineralbestandtheile gefundenen Werthe von 100 abzieht.

4. Nachweis von Conservirungsmitteln.

a) **Borsäure.**

10 *g* Butter werden mit alkoholischem Kali in einer Platinschale verseift, die Seifenlösung wird eingedampft und verascht. Die Asche wird mit Salzsäure übersättigt. In die salzsaure Lösung taucht man einen Streifen gelbes Curcumapapier und trocknet das Papier auf einem Uhrglase bei 100° C. Bei Gegenwart von Borsäure zeigt die eingetauchte Stelle des Curcumapapiers eine rothe Färbung, die durch Auftragen eines Tropfens verdünnter Natriumcarbonatlösung in Blau übergeht.

b) **Salicylsäure.**

Man mischt in einem Probirröhrchen 4 *cc* Alkohol von 20 Volumprocent mit 2 bis 3 Tropfen einer verdünnten Eisenchloridlösung, fügt 2 *cc* Butterfett hinzu und mischt die Flüssigkeiten, indem man das mit dem Daumen verschlossene Probirröhrchen 40 bis 50 Mal umschüttelt. Bei Gegenwart von Salicylsäure färbt sich die untere Schicht violett.

c) **Formaldehyd.**

50 *g* Butter werden in einem Kölbchen von etwa 250 *cc* Inhalt mit 50 *cc* Wasser versetzt und erwärmt. Nachdem die Butter geschmolzen ist, destillirt man unter Einleiten von Wasserdampf 25 *cc* Flüssigkeit ab. 10 *cc* Destillat werden mit 2 Tropfen ammoniakalischer Silberlösung versetzt; nach mehrstündigem Stehen im Dunkeln entsteht bei Gegenwart von Formaldehyd eine schwarze Trübung. (Die ammoniakalische Silberlösung erhält man durch Auflösen von 1 *g* Silbernitrat in 30 *cc* Wasser, Versetzen der Lösung mit verdünntem Ammoniak, bis der anfänglich entstehende Niederschlag sich wieder gelöst hat, und Auffüllen der Lösung mit Wasser auf 50 *cc*.)

5. Untersuchung des Butterfetts.

Zur Gewinnung des Butterfetts wird die Butter bei 50 bis 60° C. geschmolzen und das flüssige Fett nach einigem Stehen durch ein trockenes Filter filtrirt. Zu allen im Folgenden beschriebenen Untersuchungsverfahren wird das geschmolzene, klar filtrirte und gut durchgemischte Butterfett verwendet.

a) **Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungspunkts.**

Zur Bestimmung des Schmelzpunkts wird das geschmolzene Butterfett in ein an beiden Enden offenes, dünnwandiges Glasröhrchen von $^1/_2$ bis 1 *mm* Weite von U-Form aufgesaugt, so dass die Fettschicht in beiden Schenkeln gleich hoch steht. Das Glasröhrchen wird 2 Stunden auf Eis liegen gelassen, um das Fett völlig zum Erstarren zu bringen. Erst dann ist das Glasröhrchen mit einem geeigneten Thermometer in der Weise durch einen dünnen Kautschukschlauch zu verbinden, dass das in dem Glasröhrchen befindliche Fett sich in gleicher Höhe wie die Quecksilberkugel des Thermometers befindet. Das Thermometer wird darauf in ein etwa 3 *cm* weites Probirröhrchen, in welchem sich die zur Erwärmung dienende Flüssigkeit (Glycerin) befindet, hineingebracht, und die Flüssigkeit erwärmt. Das Erwärmen muss, um jedes Ueberhitzen zu vermeiden, sehr allmählich geschehen. Der Augenblick, da das Fettsäulchen vollkommen klar und durchsichtig geworden, ist als Schmelzpunkt festzuhalten.

Zur Ermittelung des Erstarrungspunkts bringt man eine 2 bis 3 *cm* hohe Schicht des geschmolzenen Butterfetts in ein dünnes Probirröhrchen oder Kölbchen und hängt in dasselbe mittelst eines Korkes ein Thermometer so ein, dass die Kugel desselben ganz von dem flüssigen Fette bedeckt ist. Man hängt alsdann das Probirröhrchen oder Kölbchen in ein mit warmem Wasser von 40 bis 50° gefülltes Becherglas und lässt allmählich erkalten. Die Quecksilbersäule sinkt nach und nach und bleibt bei einer bestimmten Temperatur eine Zeit lang stehen, um dann weiter zu sinken. Das Fett erstarrt während

des Constantbleibens; die dabei herrschende Temperatur ist der Erstarrungspunkt.

Mitunter findet man bis zum Anfange des Erstarrens ein Sinken der Quecksilbersäule und alsdann während des vollständigen Erstarrens wieder ein Steigen. Man betrachtet in diesem Falle die höchste Temperatur, auf welche das Quecksilber während des Erstarrens wieder steigt, als den Erstarrungspunkt.

b) Bestimmung des Brechungsvermögens mit dem Butterrefractometer der Firma Carl Zeiss, optische Werkstätte in Jena.

Die wesentlichen Theile des Butterrefractometers (vergleiche Fig. 1) sind 2 Glasprismen, die in den zwei Metallgehäusen A und B enthalten sind. Je eine Fläche der beiden Glasprismen liegt frei. Das Gehäuse B ist um die Achse C drehbar, so dass die beiden freien Glasflächen der Prismen auf einander gelegt und von einander entfernt werden können. Die beiden Metallgehäuse sind hohl; lässt

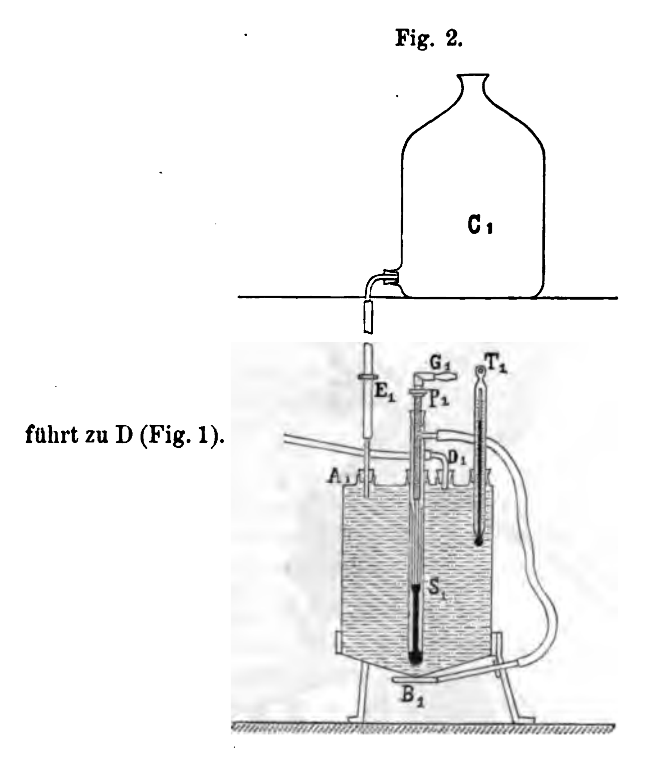
Fig. 1.



man warmes Wasser hindurchfliessen, so werden die Glasprismen erwärmt. An das Gehäuse A ist eine Metallhülse für ein Thermometer M angesetzt, dessen Quecksilbergefäss bis in das Gehäuse A reicht. K ist ein Fernrohr, in dem eine von 0 bis 100 eingetheile Scala angebracht ist. J ist ein Quecksilberspiegel, mit Hülfe dessen die Prismen und die Scala beleuchtet werden.

Zur Erzeugung des für die Butterprüfung erforderlichen warmen Wassers kann die in Fig. 2 gezeichnete Heizvorrichtung dienen. Der einfache Heizkessel ist mit einem gewöhnlichen Thermometer T_1 und einem sogenannten Thermoregulator S_1 mit Gasbrenner B_1 versehen. Der Rohrstutzen A_1 steht durch einen Gummischlauch mit einem $^1/_2$ bis 1 *m* höher stehenden Gefäss C_1 mit kaltem Wasser (z. B. einer Glasflasche) in Verbindung; der Gummischlauch trägt einen Schraubenquetschhahn E_1.

Fig. 2.



Vor Anheizung des Kessels lässt man ihn durch Oeffnen des Quetschhahns E_1 voll Wasser fliessen, schliesst dann den Quetschhahn, verbindet das Schlauchstück G_1 mit der Gasleitung und entzündet die Flamme bei

B_1. Durch Drehen an der Schraube P_1 regulirt man den Gaszufluss zu dem Brenner B_1 ein für alle Mal in der Weise, dass die Temperatur des Wassers in dem Kessel etwa 40 bis 45° C. beträgt. An Stelle der hier beschriebenen Heizvorrichtung können auch andere Einrichtungen verwendet werden, welche eine möglichst gleichbleibende Temperatur des Heizwassers gewährleisten. Falls eine Gasleitung nicht zur Verfügung steht, behilft man sich in der Weise, dass man das hochstehende Gefäss C_1 mit Wasser von etwa 45° füllt, dasselbe durch einen Schlauch unmittelbar mit dem Schlauchstück D des Refractometers verbindet und das warme Wasser durch das Prismengehäuse fliessen lässt. Wenn die Temperatur des Wassers in dem hochstehenden Gefäss C_1 bis auf 40° gesunken ist, muss es wieder auf die Temperatur von 45° gebracht werden.

Dem Refractometer werden zwei Thermometer beigegeben; das eine ist ein gewöhnliches, die Wärmegrade anzeigendes Thermometer, das andere hat eine besondere, eigens für die Prüfung von Butter, beziehungsweise Schweineschmalz, eingerichtete Eintheilung. An Stelle der Wärmegrade sind auf letzterem diejenigen höchsten Refractometerzahlen aufgezeichnet, welche normales Butterfett, beziehungsweise Schweineschmalz, erfahrungsgemäss bei den betreffenden Temperaturen zeigt. Da die Refractometerzahlen der Fette bei steigender Temperatur kleiner werden, so nehmen die Gradzahlen des besonderen Thermometers, im Gegensatze zu den gewöhnlichen Thermometern, von oben nach unten zu.

a. Aufstellung des Refractometers und Verbindung mit der Heizvorrichtung.

Man hebt das Instrument aus dem zugehörigen Kasten heraus, wobei man nicht das Fernrohr K, sondern die Fussplatte anfasst, und stellt es so auf, dass man bequem in das Fernrohr hineinschauen kann. Zur Beleuchtung dient das durch das Fenster einfallende Tageslicht oder das Licht einer Lampe.

Man verbindet das an dem Prismengehäuse B des Refractometers angebrachte Schlauchstück D mit dem Rohrstutzen D_1 des Heizkessels; gleichzeitig schiebt man über das an der Metallhülse des Refractometers angebrachte Schlauchstück E einen Gummischlauch, den man zu einem tiefer stehenden leeren Gefäss, oder einem Wasserablaufbecken leitet. Man öffnet hierauf den Schraubenquetschhahn E_1 und lässt aus dem Gefässe C_1 (Fig. 2) Wasser in den Heizkessel fliessen. Dadurch wird warmes Wasser durch den Rohrstutzen D_1 (Fig. 2) und mittelst des Gummischlauches durch das Schlauchstück D (Fig. 1) in das Prismengehäuse B, von hier aus durch den Schlauch nach dem Prismengehäuse A gedrängt und fliesst durch die Metallhülse des Thermometers M, den Stutzen E und den daran angebrachten Schlauch ab. Die beiden Glasprismen und das Quecksilbergefäss des Thermometers werden durch das warme Wasser erwärmt.

Durch geeignete Stellung des Quetschhahns regelt man den Wasserzufluss zu dem Heizkessel so, dass das aus E austretende Wasser nur in schwachem Strahl ausfliesst und dass bei Verwendung des gewöhnlichen Thermometers dieses möglichst nahe eine Temperatur von 40° anzeigt.

β. Aufbringen des geschmolzenen Butterfetts auf die Prismenfläche und Ablesung der Refractometerzahl.

Man öffnet das Prismengehäuse des Refractometers, indem man den Stift F (Fig. 1) etwa eine halbe Umdrehung nach rechts dreht, bis Anschlag erfolgt; dann lässt sich die eine Hälfte des Gehäuses (B) zur Seite legen. Die Stütze H hält B in der in Fig. 1 dargestellten Lage fest. Man richtet das Instrument mit der linken Hand so weit auf, dass die freiliegende Fläche des Glasprismas B annähernd horizontal liegt, bringt mit Hülfe eines kleinen Glasstabes drei Tropfen des filtrirten Butterfettes auf die Prismenfläche, vertheilt das geschmolzene Fett mit dem Glasstäbchen so, dass die ganze Glasfläche davon benetzt ist und schliesst dann das Prismengehäuse wieder. Man drückt zu dem Zwecke den Theil B an A an und führt den Stift F durch Drehung nach links wieder in seine anfängliche Lage zurück; dadurch wird der Theil B am Zurückfallen verhindert und zugleich ein dichtes Aufeinanderliegen der beiden Prismenflächen bewirkt. Das Instrument stellt man dann wieder auf seine Bodenplatte und gibt dem Spiegel des Instrumentes eine solche Stellung, dass die Grenzlinie zwischen dem hellen und dunklen Theile des Gesichtsfeldes deutlich zu sehen ist, wobei nöthigenfalls der ganze Apparat etwas verschoben oder gedreht werden muss. Ferner stellt man den oberen, ausziehbaren Theil des Fernrohres so ein, dass man die Scala scharf sieht.

Nach dem Aufbringen des geschmolzenen Butterfettes auf die Prismenfläche wartet man etwa drei Minuten und liest dann in dem Fernrohr ab, an welchem Theilstriche der Scala die Grenzlinie zwischen dem hellen und dunklen Theil des Gesichtsfeldes liegt; liegt sie zwischen zwei Theilstrichen, so werden die Bruchtheile durch Abschätzen ermittelt. Sofort hinterher liest man das Thermometer ab.

1. Bei Verwendung des gewöhnlichen Thermometers sind die abgelesenen Refractometerzahlen in der Weise auf die Normaltemperatur von 40° umzurechnen, dass für jeden Temperaturgrad, den das Thermometer über 40° zeigt, 0,55 Theilstriche zu der abgelesenen Refractometerzahl zuzuzählen sind, während für jeden Temperaturgrad, den das Thermometer unter 40° zeigt, 0,55 Theilstriche von der abgelesenen Refractometerzahl abzuziehen sind.

2. Bei Verwendung des Thermometers mit besonderer Eintheilung zieht man die an dem Thermometer abgelesenen Grade von der in dem Fernrohr abgelesenen Refractometerzahl ab und gibt den Unterschied mit dem zugehörigen Vorzeichen an. Wurde zum Beispiel im Fernrohre die Refractometerzahl 44,5, am Thermometer aber 46,7°

abgelesen, so ist die Refractometerdifferenz des Fettes 44,5 — 46,7 = — 2,2.

Die Refractometerprobe kann nur als Vorprüfung herangezogen werden; sie hat für sich allein keinen ausschlaggebenden Werth.

γ. Reinigung des Refractometers.

Nach jedem Versuche müssen die Oberflächen der Prismen und deren Metallfassung sorgfältig von dem Fett gereinigt werden. Dies geschieht durch Abreiben mit weicher Leinwand oder weichem Filtrirpapier, wenn nöthig unter Benutzung von etwas Aether.

δ. Prüfung der Refractometerscala auf richtige Einstellung.

Vor dem erstmaligen Gebrauch und späterhin von Zeit zu Zeit ist das Refractometer daraufhin zu prüfen, ob nicht eine Verschiebung der Scala stattgefunden hat. Hierzu bedient man sich der dem Apparate beigegebenen Normalflüssigkeit.[1]) Man schraubt das zu dem Refractometer gehörige gewöhnliche Thermometer auf, lässt Wasser von Zimmertemperatur durch das Prismengehäuse fliessen (man heizt also in diesem Falle die Heizvorrichtung nicht an), bestimmt in der vorher beschriebenen Weise die Refractometerzahl der Normalflüssigkeit und liest gleichzeitig den Stand des Thermometers ab. Wenn die Scala richtig justirt ist, muss die Normalflüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen folgende Refractometerzahlen zeigen:

Bei einer Temperatur von	Scalentheile	Bei einer Temperatur von	Scalentheile
25° Celsius	71,2	16° Celsius	76,7
24° „	71,8	15° „	77,3
23° „	72,4	14° „	77,9
22° „	73,0	13° „	78,6
21° „	73,6	12° „	79,2
20° „	74,3	11° „	79,8
19° „	74,9	10° „	80,4
18° „	75,5	9° „	81,0
17° „	76,1	8° „	81,6

Weicht die Refractometerzahl bei der Versuchstemperatur von der in der Tabelle angegebenen Zahl ab, so ist die Scala bei der seitlichen kleinen Oeffnung G (Fig. 1) mit Hülfe des dem Instrumente beigegebenen Uhrschlüssels wieder richtig einzustellen.

[1]) Dieselbe ist von der Firma Carl Zeiss in Jena zu beziehen.

c) Bestimmung der freien Fettsäuren (des Säuregrads).

5 bis 10 *g* Butterfett werden in 30 bis 40 *cc* einer säurefreien Mischung gleicher Raumtheile Alkohol und Aether gelöst und unter Verwendung von Phenolphtaleïn (in ein-procentiger alkoholischer Lösung) als Indicator mit $^1/_{10}$ Normal-Alkalilauge titrirt. Die freien Fettsäuren werden in Säuregraden ausgedrückt. Unter Säuregrad eines Fettes versteht man die Anzahl Cubikcentimeter Normal-Alkali, die zur Sättigung von 100 *g* Fett erforderlich sind.

d) Bestimmung der flüchtigen, in Wasser löslichen Fettsäuren (der Reichert-Meissl'schen Zahl).

Genau 5 *g* Butterfett werden mit einer Pipette in einem Kölbchen von 300 bis 350 *cc* Inhalt abgewogen und das Kölbchen auf das kochende Wasserbad gestellt. Zu dem geschmolzenen Fette lässt man aus einer Pipette unter Vermeidung des Einblasens 10 *cc* einer alkoholischen Kalilauge (20 *g* Kaliumhydroxyd in 100 *cc* Alkohol von 70 Volumprocent gelöst) fliessen. Während man nun den Kolbeninhalt durch Schütteln öfter zertheilt, lässt man den Alkohol zum grössten Theile weggehen: es tritt bald Schaumbildung ein, die Verseifung geht zu Ende und die Seife wird zähflüssig; sodann bläst man so lange in Zwischenräumen von etwa je $^1/_2$ Minute mit einem Handblasebalg unter gleichzeitiger schüttelnder Bewegung des Kolbens Luft ein, bis durch den Geruch kein Alkohol mehr wahrzunehmen ist. Der Kolben darf hierbei nur immer so lange und so weit vom Wasserbade entfernt werden, als es die Schüttelbewegung erfordert. Man verfährt am besten in der Weise, dass man mit der Rechten den Ballon des Blasebalges drückt, während die Linke den Kolben, in dessen Hals das mit einem gebogenen Glasrohre versehene Schlauchende des Ballons eingeführt ist, fasst und schüttelt. Auf diese Art ist in 15, längstens in 25 Minuten die Verseifung und die vollständige Entfernung des Alkohols bewerkstelligt. Man lässt nun sofort 100 *cc* Wasser zufliessen und erwärmt den Kolbeninhalt noch mässig einige Zeit, während welcher der Kolben lose bedeckt auf dem Wasserbade stehen bleibt, bis die Seife vollkommen klar gelöst ist. Sollte hierbei ausnahmsweise keine völlig klare Lösung zu erreichen sein, so wäre der Versuch wegen ungenügender Verseifung zu verwerfen und ein neuer anzustellen.

Zu der etwa 50° warmen Lösung fügt man sofort 40 *cc* verdünnte Schwefelsäure (1 Raumtheil concentrirte Schwefelsäure auf 10 Raumtheile Wasser) und einige erbsengrosse Bimssteinstückchen. Der auf ein doppeltes Drahtnetz gesetzte Kolben wird darauf sofort mittelst eines schwanenhalsförmig gebogenen Glasrohrs (von 20 *cm* Höhe und 6 *mm* lichter Weite), welches an beiden Enden stark abgeschrägt ist, mit einem Kühler (Länge des vom Wasser umspülten Theiles, nicht unter 50 *cm*) verbunden, und sodann werden genau 110 *cc* Flüssigkeit abdestillirt (Destillationsdauer nicht über $^1/_2$ Stunde). Das Destillat

mischt man durch Schütteln, filtrirt durch ein trockenes Filter und misst 100 *cc* ab. Diese werden nach Zusatz von 3 bis 4 Tropfen Phenolphtaleïnlösung mit $^1/_{10}$ Normal-Alkalilauge titrirt. Der Verbrauch wird durch Hinzuzählen des zehnten Theiles auf die Gesammtmenge des Destillats berechnet. Bei jeder Versuchsreihe führt man einen blinden Versuch aus, indem man 10 *cc* der alkoholischen Kalilauge mit so viel verdünnter Schwefelsäure versetzt, dass ungefähr eine gleiche Menge Kali wie bei der Verseifung von 5 *g* Fett ungebunden bleibt, und sonst wie bei dem Hauptversuche verfährt. Die bei dem blinden Versuche verbrauchten Cubikcentimeter $^1/_{10}$ Normal-Alkalilauge werden von den bei dem Hauptversuche verbrauchten abgezogen. Die so erhaltene Zahl ist die Reichert-Meissl'sche Zahl. Die alkoholische Kalilauge genügt den Anforderungen, wenn bei dem blinden Versuche nicht mehr als 0,4 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Alkalilauge zur Sättigung von 110 *cc* Destillat verbraucht werden.

Die Verseifung des Butterfetts kann statt mit alkoholischem Kali auch nach folgendem Verfahren ausgeführt werden. Zu genau 5 *g* Butterfett gibt man in einem Kölbchen von etwa 300 *cc* Inhalt 20 *g* Glycerin und 2 *cc* Natronlauge (erhalten durch Auflösen von 100 Gewichtstheilen Natriumhydroxyd in 100 Gewichtstheilen Wasser, Absetzenlassen des Ungelösten und Abgiessen der klaren Flüssigkeit). Die Mischung wird unter beständigem Umschwenken über einer kleinen Flamme erhitzt; sie geräth alsbald in's Sieden, das mit starkem Schäumen verbunden ist. Wenn das Wasser verdampft ist (in der Regel nach 5 bis 8 Minuten), wird die Mischung vollkommen klar; dies ist das Zeichen, dass die Verseifung des Fettes vollendet ist. Man erhitzt noch kurze Zeit und spült die an den Wänden des Kolbens haftenden Theilchen durch wiederholtes Umschwenken des Kolbeninhalts herab. Dann lässt man die flüssige Seife auf etwa 80 bis 90° abkühlen und wägt 90 *g* Wasser von etwa 80 bis 90° hinzu. Meist entsteht sofort eine klare Seifenlösung; anderenfalls bringt man die abgeschiedenen Seifentheile durch Erwärmen auf dem Wasserbade in Lösung. Man versetzt die Seifenlösung mit 50 *cc* verdünnter Schwefelsäure (25 *cc* concentrirte Schwefelsäure im Liter enthaltend) und verfährt weiter wie bei der Verseifung mit alkoholischem Kali.

e) Bestimmung der Verseifungszahl (der Köttstorfer'schen Zahl).

Man wägt 1 bis 2 *g* Butterfett in einem Kölbchen aus Jenaer Glas von 150 *cc* Inhalt ab, setzt 25 *cc* einer annähernd $^1/_2$ normalen alkoholischen Kalilauge hinzu, verschliesst das Kölbchen mit einem durchbohrten Korke, durch dessen Oeffnung ein 75 *cm* langes Kühlrohr aus Kaliglas führt. Man erhitzt die Mischung auf dem kochenden Wasserbade 15 Minuten lang zum schwachen Sieden. Um die Verseifung zu vervollständigen, ist der Kolbeninhalt durch öfteres Umschwenken, jedoch unter Vermeidung des Verspritzens an den Kühlrohrverschluss, zu mischen. Das

Ende der Verseifung ist daran zu erkennen, dass der Kolbeninhalt eine gleichmässige, vollkommen klare Flüssigkeit darstellt, in der keine Fetttröpfchen mehr sichtbar sind. Man versetzt die vom Wasserbade genommene Lösung mit einigen Tropfen alkoholischer Phenolphtaleïnlösung und titrirt die noch heisse Seifenlösung sofort mit $^1/_2$ Normalsalzsäure zurück. Die Grenze der Neutralisation ist sehr scharf; die Flüssigkeit wird beim Uebergang in die saure Reaction rein gelb gefärbt.

Bei jeder Versuchsreihe sind mehrere blinde Versuche in gleicher Weise, aber ohne Anwendung von Fett, auszuführen, um den Wirkungswerth der alkoholischen Kalilauge gegenüber der $^1/_2$ normalen Salzsäure festzustellen.

Aus den Versuchsergebnissen berechnet man, wie viel Milligramme Kaliumhydroxyd erforderlich sind, um genau 1 *g* des Butterfetts zu verseifen. Dies ist die Verseifungszahl oder Köttstorfer'sche Zahl des Butterfetts.

Zu d und e: Die Bestimmung der Reichert-Meissl'schen sowie der Köttstorfer'schen Zahl kann auch in folgender Weise verbunden werden:

Man löst 20 Gewichtstheile möglichst blanke Stangen mit Alkohol gereinigten Aetzkalis in etwa 60 Gewichtstheilen absolutem Alkohol durch anhaltendes Schütteln in einer verschlossenen Flasche auf. Sodann lässt man absetzen und giesst die obere klare Lösung durch Glaswolle oder Asbest ab. Ihr Gehalt an Kaliumhydroxyd wird bestimmt und die Lösung darauf so weit mit Wasser und Alkohol verdünnt, dass sie in je 10 *cc* etwa 1,3 *g* Kaliumhydroxyd und einen Alkoholgehalt von ungefähr 70 Volumprocent aufweist.

Ferner vermischt man verdünnte Schwefelsäure mit Wasser und Alkohol in der Weise, dass eine alkoholische Normalschwefelsäure in 70 volumprocentigem Alkohol (49 *g* Schwefelsäure im Liter) erhalten wird.

Genau 5 *g* Butterfett werden darauf in einem starkwandigen Kolben von Jenaer Glas von etwa 300 *cc* Inhalt abgewogen und mit einer genau geaichten Pipette 10 *cc* der vorstehend beschriebenen alkoholischen Kalilauge mit der Vorsicht hinzugemessen, dass man nach Ablauf von nahezu 10 *cc* erst 1 bis 2 Minuten wartet, bevor man den Ablaufstrich genau einstellt. Der Kolben wird sodann mit einem 1 *m* langen ziemlich weiten Kühlrohre versehen, welches oben durch ein Bunsen'sches Ventil abgeschlossen ist, und auf ein siedendes Wasserbad gebracht.

Sobald der Alkohol in das Kühlrohr destillirt und die ersten Tropfen zurücklaufen, schwenkt man den Kolben über dem Wasserbade kräftig, jedoch unter Vermeidung des Verspritzens an den Kühlrohrverschluss, so lange um, bis eine gleichmässige Lösung entstanden ist. Dann setzt man den Kolben noch mindestens 5, höchstens 10 Minuten lang auf das Wasserbad, schwenkt während dieser Zeit noch einige Male gelinde um und hebt den Kolben vom Wasserbade. Nachdem der Kolbeninhalt so weit erkaltet ist, dass kein Alkohol mehr aus dem Kühlrohre zurück-

tropft, lässt man durch das Bunsen'sche Ventil Luft eintreten, nimmt das Kühlrohr ab und titrirt sofort nach Zusatz von 3 Tropfen Phenolphtaleïnlösung mit der alkoholischen Normalschwefelsäure bis zur rothgelben Farbe. Dann setzt man noch 0,5 *cc* Phenolphtaleïnlösung zu und titrirt mit einigen Tropfen der alkoholischen Normalschwefelsäure scharf bis zur rein gelben Farbe. Die verbrauchten Cubikcentimeter Schwefelsäure werden abgezogen von der in einem blinden Versuche für 10 *cc* Kalilauge ermittelten Säuremenge, und die Differenz durch Multiplication mit $0{,}2 \times 56{,}14 = 11{,}23$ auf die Verseifungszahl umgerechnet.

Beispiel: 10 *cc* alkoholische Kalilauge = 22,80 *cc* alkoholische Normalschwefelsäure.
5,0 *g* Butterfett zurücktitrirt mit 2,95 *cc* Schwefelsäure.

Somit 22,80
— 2,95

19,85, und $19{,}85 \times 11{,}23 = 222{,}9$ Verseifungszahl.

Zu dem Kolbeninhalte werden darauf etwa 10 Tropfen der alkoholischen Kalilauge hinzugegeben und der Alkohol im Wasserbad unter Schütteln des Kolbens, schliesslich durch Einblasen von Luft, in möglichst kurzer Zeit vollständig verjagt. Die trockene Seife wird in 100 *cc* kohlensäurefreiem Wasser unter Erwärmen gelöst, dann auf etwa 50° abgekühlt. Das Ansäuern mit Schwefelsäure, das Uebertreiben und Titriren der flüchtigen Säuren, sowie die Berechnung der Reichert-Meissl'schen Zahl und die Ausführung des blinden Versuchs geschehen darauf in der unter d angegebenen Weise.

f) Bestimmung der unlöslichen Fettsäuren der (Hehner'schen Zahl).

3 bis 4 *g* Fett werden in einer Porzellanschale von etwa 10 *cm* Durchmesser mit 1 bis 2 *g* Aetznatron und 50 *cc* Alkohol versetzt und unter öfterem Umrühren auf dem Wasserbad erwärmt, bis das Fett vollständig verseift ist. Die Seifenlösung wird bis zur Syrupdicke verdampft, der Rückstand in 100 bis 150 *cc* Wasser gelöst und mit Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuert. Man erhitzt, bis sich die Fettsäuren als klares Oel an der Oberfläche gesammelt haben, und filtrirt durch ein vorher bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter aus sehr dichtem Papiere. Um ein trübes Durchlaufen der Flüssigkeit zu vermeiden, füllt man das Filter zunächst zur Hälfte mit heissem Wasser an und giesst erst dann die Flüssigkeit mit den Fettsäuren darauf. Man wäscht mit siedendem Wasser bis zu 2 *l* Waschwasser aus, wobei man stets dafür sorgt, dass das Filter nicht vollständig abläuft.

Nachdem die Fettsäuren erstarrt sind, werden sie sammt dem Filter in ein Wägegläschen gebracht und bei 100° C. bis zum constanten Gewichte getrocknet oder in Aether gelöst, in einem tarirten Kölbchen nach dem Abdestilliren des Aethers getrocknet und gewogen. Aus dem

Ergebnisse berechnet man, wie viel Gewichtstheile unlösliche Fettsäuren in 100 Gewichtstheilen Fett enthalten sind, und erhält so die Hehner'sche Zahl.

g) Bestimmung der Jodzahl nach von Hübl.

Erforderliche Lösungen:

1. Es werden einerseits 25 *g* Jod, andererseits 30 *g* Quecksilberchlorid in je 500 *cc* fuselfreiem Alkohol von 95 Volumprocent gelöst, letztere Lösung, wenn nöthig, filtrirt und beide Lösungen getrennt aufbewahrt. Die Mischung beider Lösungen erfolgt zu gleichen Theilen und soll mindestens 48 Stunden vor dem Gebrauche stattfinden.

2. Natriumthiosulfatlösung. Sie enthält im Liter etwa 25 *g* des Salzes. Die bequemste Methode zur Titerstellung ist die Volhard'sche: 3,870 *g* wiederholt umkrystallisirtes und nach Volhard's Angaben geschmolzenes Kaliumbichromat löst man zum Liter auf. Man gibt 15 *cc* einer 10procentigen Jodkaliumlösung in ein dünnwandiges Kölbchen mit eingeriebenem Glasstopfen von etwa 250 *cc* Inhalt, säuert die Lösung mit 5 *cc* concentrirter Salzsäure an und verdünnt sie mit 100 *cc* Wasser. Unter tüchtigem Umschütteln bringt man hierauf 20 *cc* der Kaliumbichromatlösung zu. Jeder Cubikcentimeter derselben macht genau 0,01 *g* Jod frei. Man lässt nun unter Umschütteln von der Natriumthiosulfatlösung zufliessen, wodurch die anfangs stark braune Lösung immer heller wird, setzt, wenn sie nur noch weingelb ist, etwas Stärkelösung hinzu und lässt unter jeweiligem kräftigem Schütteln noch so viel Natriumthiosulfatlösung vorsichtig zufliessen, bis der letzte Tropfen die Blaufärbung der Jodstärke eben zum Verschwinden bringt. Die Kaliumbichromatlösung lässt sich lange unverändert aufbewahren und ist stets zur Controle des Titers der Natriumthiosulfatlösung vorräthig, welcher, besonders im Sommer, öfters neu festzustellen ist.

Berechnung: Da 20 *cc* der Kaliumbichromatlösung 0,2 *g* Jod frei machen, wird die gleiche Menge Jod von der verbrauchten Anzahl Cubikcentimeter Natriumthiosulfatlösung gebunden. Daraus berechnet man, wie viel Jod 1 *cc* Natriumthiosulfatlösung entspricht. Die erhaltene Zahl, den Coëfficienten für Jod, bringt man bei allen folgenden Versuchen in Rechnung.

3. Chloroform, am besten eigens gereinigt.

4. 10procentige Jodkaliumlösung.

5. Stärkelösung:

   Man erhitzt eine Messerspitze voll »löslicher Stärke« in etwas destillirtem Wasser; einige Tropfen der unfiltrirten Lösung genügen für jeden Versuch.

Ausführung der Bestimmung der Jodzahl.

Man bringt 0,8 bis 1 *g* geschmolzenes Butterfett in ein Kölbchen der unter Nr. 2 beschriebenen Art, löst das Fett in 15 *cc* Chloroform und

lässt 30*cc* Jodlösung (Nr. 1) zufliessen, wobei man die Pipette bei jedem Versuch in genau gleicher Weise entleert. Sollte die Flüssigkeit nach dem Umschwenken nicht völlig klar sein, so wird noch etwas Chloroform hinzugefügt. Tritt binnen kurzer Zeit fast vollständige Entfärbung der Flüssigkeit ein, so muss man noch Jodlösung zugeben. Die Jodmenge muss so gross sein, dass noch nach $1^1/_2$ bis 2 Stunden die Flüssigkeit stark braun gefärbt erscheint. Nach dieser Zeit ist die Reaction beendet. Die Versuche sind bei Temperaturen von 15 bis 18° anzustellen, die Einwirkung directen Sonnenlichts ist zu vermeiden.

Man versetzt dann die Mischung mit 15*cc* Jodkaliumlösung (Nr.2), schwenkt um und fügt 100*cc* Wasser hinzu. Scheidet sich hierbei ein rother Niederschlag aus, so war die zugesetzte Menge Jodkalium ungenügend, doch kann man diesen Fehler durch nachträglichen Zusatz von Jodkalium verbessern. Man lässt nun unter oftmaligem Schütteln so lange Natriumthiosulfatlösung zufliessen, bis die wässerige Flüssigkeit und die Chloroformschicht nur mehr schwach gefärbt sind. Jetzt wird etwas Stärkelösung zugegeben und zu Ende titrirt. Mit jeder Versuchsreihe ist ein sogenannter blinder Versuch, das heisst ein solcher ohne Anwendung eines Fettes, zur Prüfung der Reinheit der Reagentien (namentlich auch des Chloroforms) und zur Feststellung des Titers der Jodlösung zu verbinden.

Bei der Berechnung der Jodzahl ist der für den blinden Versuch nöthige Verbrauch in Abzug zu bringen. Man berechnet aus den Versuchsergebnissen, wie viel Gramme Jod von 100*g* Butterfett aufgenommen worden sind, und erhält so die Hübl'sche Jodzahl des Butterfetts.

Da sich bei der Bestimmung der Jodzahl die geringsten Versuchsfehler in besonders hohem Maasse multipliciren, so ist peinlich genaues Arbeiten erforderlich. Zum Abmessen der Lösungen sind genau eingetheilte Pipetten und Büretten, und zwar für jede Lösung stets das gleiche Messinstrument, zu verwenden.

h) **Bestimmung der unverseifbaren Bestandtheile.**

10 *g* Butterfett werden in einer Schale mit 5 *g* Kaliumhydroxyd und 50 *cc* Alkohol verseift; die Seifenlösung wird mit einem gleichen Raumtheile Wasser verdünnt und mit Petroleumäther ausgeschüttelt. Der mit Wasser gewaschene Petroleumäther wird verdunstet, der Rückstand nochmals mit alkoholischem Kali verseift und die mit dem gleichen Raumtheile Wasser verdünnte Seifenlösung mit Petroleumäther ausgeschüttelt. Der mit Wasser gewaschene Petroleumäther wird verdunstet, der Rückstand getrocknet und gewogen.

i) **Nachweis fremder Farbstoffe.**

Die Gegenwart fremder Farbstoffe erkennt man durch Schütteln des geschmolzenen Butterfetts mit absolutem Alkohol oder mit Petroleumäther vom specifischen Gewichte 0,638. Nicht künstlich gefärbtes Butter-

fett ertheilt diesen Lösungsmitteln keine oder doch nur eine schwach gelbliche Färbung, während sie sich bei gefärbtem Butterfette deutlich gelb färben.

Zum Nachweise gewisser Theerfarbstoffe werden 2 bis 3 *g* Butterfett in 5 *cc* Aether gelöst und die Lösung in einem Probirröhrchen mit 5 *cc* concentrirter Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,125 kräftig geschüttelt. Bei Gegenwart gewisser Azofarbstoffe färbt sich die unten sich absetzende Salzsäureschicht deutlich roth.

k) Nachweis von Sesamöl.

α. Wenn keine Farbstoffe vorhanden sind, die sich mit Salzsäure roth färben, so werden 5 *cc* geschmolzenes Butterfett mit 0,1 *cc* einer alkoholischen Furfurollösung (ein Raumtheil farbloses Furfurol in 100 Raumtheilen absoluten Alkohols gelöst) und mit 10 *cc* Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,19 mindestens $^1/_2$ Minute lang kräftig geschüttelt. Wenn die am Boden sich abscheidende Salzsäure eine nicht alsbald verschwindende deutliche Rothfärbung zeigt, so ist die Gegenwart von Sesamöl nachgewiesen.

β. Wenn Farbstoffe vorhanden sind, die durch Salzsäure roth gefärbt werden, so schüttelt man 10 *cc* geschmolzenes Butterfett in einem kleinen cylindrischen Scheidetrichter mit 10 *cc* Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,125 etwa $^1/_2$ Minute lang. Die unten sich ansammelnde roth gefärbte Salzsäureschicht lässt man abfliessen, fügt zu dem in dem Scheidetrichter enthaltenen, geschmolzenen Fette nochmals 10 *cc* Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,125 und schüttelt wiederum $^1/_2$ Minute lang. Ist die sich abscheidende Salzsäure noch roth gefärbt, so lässt man sie abfliessen und wiederholt die Behandlung des geschmolzenen Fettes mit Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,125, bis letztere nicht mehr roth gefärbt wird. Man lässt alsdann die Salzsäure abfliessen und prüft 5 *cc* des so behandelten, geschmolzenen Butterfetts nach dem unter *α* beschriebenen Verfahren auf Sesamöl. Zu diesen Versuchen verwende man keine höhere Temperatur, als zur Erhaltung des Fettes in geschmolzenem Zustande nothwendig ist.

II. Untersuchung von Margarine.

Die Untersuchung der Margarine erfolgt nach denselben Grundsätzen wie die der Butter. Ausserdem ist noch folgende Prüfung auszuführen:

S c h ä t z u n g d e s S e s a m ö l g e h a l t s d e r M a r g a r i n e.

0,5 *cc* des geschmolzenen, klar filtrirten Margarinefetts werden mit 9,5 *cc* Baumwollsamenöl, das, nach dem unter I. k. beschriebenen Verfahren geprüft, mit Furfurol und Salzsäure keine Rothfärbung gibt, vermischt. Man prüft die Mischung nach dem unter I. k. angegebenen

Verfahren auf Sesamöl. Hat die Margarine den vorgeschriebenen Gehalt an Sesamöl von der vorgeschriebenen Beschaffenheit, so muss die Sesamölreaction noch deutlich eintreten.

III. Untersuchung von Schweineschmalz.

A. Probeentnahme.

Die Entnahme der Proben geschieht nach denselben Grundsätzen, wie bei der Butter.

B. Ausführung der Untersuchung.

Bei der Untersuchung des Schweineschmalzes sind die refractometrische Prüfung, die Bestimmung der Jodzahl und die Prüfungen auf Pflanzenöle stets auszuführen, die übrigen Verfahren nur unter besonderen Umständen.

1. Bestimmung des Wassers.

Die Bestimmung des Wassers ist nur dann erforderlich, wenn beim Schmelzen der Schmalzprobe sich dessen Gegenwart zu erkennen gibt. Sie erfolgt dann in gleicher Weise wie bei der Butter.

2. Bestimmung der Mineralbestandtheile.

10 *g* Schmalz werden geschmolzen und durch ein getrocknetes, dichtes Filter von bekanntem geringem Aschengehalte filtrirt. Man entfernt die grösste Menge des Fettes von dem Filter durch Waschen mit entwässertem Aether, verascht alsdann das Filter und wägt die Asche.

3. Bestimmung des Fettes.

Man erhält den Fettgehalt des Schmalzes, indem man die Werthe für den Gehalt an Wasser und Mineralbestandtheilen von 100 abzieht.

4. Untersuchung des klar filtrirten Schmalzes.

a) Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungspunkts.
b) Bestimmung des Brechungsvermögens.
c) Bestimmung der freien Fettsäuren (des Säuregrades).
d) Bestimmung der flüchtigen, in Wasser löslichen Fettsäuren (der Reichert-Meissl'schen Zahl).
e) Bestimmung der Verseifungszahl (der Köttstorfer'schen Zahl).
f) Bestimmung der unlöslichen Fettsäuren (der Hehner'schen Zahl).
g) Bestimmung der Jodzahl nach von Hübl.
h) Bestimmung der unverseifbaren Bestandtheile.
i) Nachweis von Sesamöl.

Diese Bestimmungen erfolgen in derselben Weise wie bei dem Butterfette mit folgenden Abweichungen:

1. Will man sich bei der Bestimmung des Brechungsvermögens eines besonders eingerichteten Thermometers be-

dienen, so muss es ein solches sein, das auch für Schweineschmalz bestimmt ist und eine dem entsprechende Eintheilung besitzt.

2. Bei dem Nachweise des Sesamöls ist auf die Theerfarbstoffe keine Rücksicht zu nehmen.

k) Nachweis von Baumwollsamenöl.

Erforderliche Lösungen.

I. 1 *g* Silbernitrat wird in 200 *g* reinem Alkohol von 98 Volumprocent gelöst und die Lösung mit 0,1 *g* Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,153 und mit 40 *g* Aether versetzt; die schwach saure Mischung wird filtrirt.

II. Man mischt 100 *g* reinen Amylalkohol (Siedepunkt 130 bis 132° C.) und 15 *g* Rapsöl.

Zunächst hat man sich davon zu überzeugen, dass beim Erhitzen einer Mischung der beiden Reagentien keine Reduction des Silbernitrats eintritt, indem man 1 *cc* der Silbernitratlösung und 10 *cc* der Amylalkohol-Rapsölmischung mit einander mischt, gut durchschüttelt und an einem gegen die Einwirkung des Tageslichts geschützten Orte $^1/_4$ Stunde im kochenden Wasserbad erhitzt. Hierbei darf nicht die geringste Bräunung oder Schwärzung eintreten, wenn die Reagentien brauchbar sein sollen.

Ist die Brauchbarkeit der Reagentien erwiesen, so bringt man 5 *cc* geschmolzenes und klar filtrirtes Schmalz in ein dünnwandiges Kölbchen, fügt 10 *cc* absoluten Alkohol hinzu, erwärmt die Mischung im Wasserbade bis zur Lösung, gibt dann 10 *cc* der Amylalkohol-Rapsölmischung und 1 *cc* der Silbernitratlösung zu, schüttelt das Ganze gut durch, hängt das Kölbchen an einem vor der Einwirkung des Tageslichts möglichst geschützten Orte in's kochende Wasserbad und belässt es genau $^1/_4$ Stunde darin. Bei Gegenwart von Baumwollsamenöl tritt eine Reduction des Silbernitrats ein, wobei die Mischung eine tief braune bis schwarze Färbung annimmt.

l) Nachweis von Pflanzenölen im Schmalz mit Phosphormolybdänsäure.

1 *g* des geschmolzenen und klar filtrirten Schmalzes löst man in einem dickwandigen, mit Stöpsel versehenen Probirröhrchen in 5 *cc* Chloroform, setzt 2 *cc* einer frisch bereiteten Lösung von Phosphormolybdänsäure oder phosphormolybdänsaurem Natron und einige Tropfen Salpetersäure zu und schüttelt kräftig durch. Bei Abwesenheit von fetten Oelen bleibt das Gemisch gelb, bei deren Anwesenheit jedoch tritt eine Reduction ein: die Mischung nimmt eine grünliche, bei bedeutenden Zusätzen eine smaragdgrüne Färbung an. Durch Vergleich mit reinem Schmalz lässt sich der Unterschied zwischen gelb und grün leichter beobachten. Lässt man einige Minuten stehen, so scheidet sich die Flüssigkeit in zwei Schichten; die untere (Chloroform) erscheint

wasserhell, während die obere grün gefärbt ist. Man vermeide niedere Temperaturen, damit sich das Fett nicht in festem Zustande wieder abscheidet. Macht man die saure Mischung mit Ammoniak alkalisch, so geht die grüne Farbe in Blau über, dessen Intensität der vorherigen Grünfärbung entspricht. Ein nur schwach blauer Schimmer ist unberücksichtigt zu lassen.

m) Nachweis von Phytosterin (das aus zugesetzten Pflanzenölen herrührt) im Schmalz.

Zu 50 *g* Fett setzt man in einem Kolben 20 *g* Kaliumhydroxyd, eben so viel Wasser und, wenn sich das Kaliumhydroxyd gelöst hat, 50 *cc* Alkohol (von 70 Volumprocent); man erwärmt so lange auf dem Wasserbade, bis Verseifung eingetreten ist, verdünnt die Seifenlösung mit Wasser auf 1000 bis 1200 *cc* und schüttelt sie in einem grossen Scheidetrichter mit 500 *cc* Aether durch. Der Aether wird nach dem Absetzen, das durch Zusatz von etwas Alkohol gefördert werden kann, von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, wenn nöthig, durch ein trockenes Filter filtrirt, verdunstet, der Rückstand, welcher fast stets noch etwas unverseiftes Fett enthält, nochmals mit alkoholischer Kalilauge erwärmt und die wässerige Lösung wiederum mit wenig Aether geschüttelt. Nachdem die alkalische Lösung aus dem Scheidetrichter abgelassen ist, wird der Aether zur Entfernung von aufgenommener Seife mehrmals mit Wasser durchgeschüttelt, der Aether abdestillirt, der Rückstand in heissem Alkohol gelöst, letzterer bis auf 1 bis 2 *cc* verdunstet und die beim Erkalten sich bildende Krystallmasse auf einer porösen Thonplatte ausgebreitet. Nach dem Trocknen bestimmt man ihren Schmelzpunkt (siehe I. B. 5. a).

Das Phytosterin der Pflanzenfette schmilzt bei 130 bis 136° C., das sich sonst ähnlich verhaltende Cholesterin, das sich in thierischen Fetten findet, schmilzt bei 146 bis 147° C.

IV. Untersuchung der übrigen Speisefette und Oele.

Die Untersuchung der übrigen Speisefette und Oele erfolgt nach den gleichen Grundsätzen wie die des Butterfetts und des Schweineschmalzes mit folgenden Abweichungen:

a) *Bei festen Speisefetten.*

Bei der Bestimmung der Refractometerzahl muss man sich des gewöhnlichen Thermometers bedienen.

b) *Bei Oelen.*

1. Probeentnahme und Vorbereitung der Oele zur Untersuchung.

Aus dem gut durchmischten Oelvorrathe sind mindestens 100 *g* Oel zu entnehmen; die Oelproben sind in reinen, trockenen Glasflaschen, die

mit Kork oder eingeriebenen Glasstöpseln verschliessbar sind, aufzubewahren und zu versenden. Falls die Oele ungelöste Bestandtheile enthalten, sind sie zu erwärmen und, wenn sie dann nicht vollkommen klar sind, durch ein trockenes Filter zu filtriren.

2. Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungspunkts der Fettsäuren.

Bei flüssigen Fetten bestimmt man vielfach den Schmelz- und Erstarrungspunkt der aus ihnen gewonnenen Fettsäuren.

Zur Gewinnung der Fettsäuren aus den Oelen bedient man sich des unter I. B. 5. f. beschriebenen Verfahrens; falls die Bestimmung der unlöslichen Fettsäuren nach Hehner ausgeführt wurde, können die gewogenen Fettsäuren zur Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungspunkts benutzt werden. Die Ausführung der letzteren erfolgt in derselben Weise wie bei den festen Fetten.

3. Bestimmung des Brechungsvermögens.

Bei der Bestimmung der Refractometerzahl muss man sich des gewöhnlichen Thermometers bedienen. Die Ablesung ist hier häufig erschwert und ungenau, da in Folge des verschiedenen Zerstreuungsvermögens der Oele und des dadurch hervorgerufenen Auftretens breiter, farbiger Bänder der beleuchtete und der unbeleuchtete Theil des Gesichtsfeldes nicht durch eine scharfe Linie von einander getrennt sind. In diesem Falle beleuchtet man die Prismen nicht mit dem gemischten Tages- oder Lampenlichte, sondern mit einheitlichem Lichte, z. B. dem einer Natriumflamme.

Als Normaltemperatur für die Bestimmung des Brechungsvermögens der Oele gilt die Temperatur von 25°. Man stellt bei der Untersuchung der Oele den Thermoregulator des Heizkessels so ein, dass das Thermometer des Refractometers möglichst nahe eine Temperatur von 25° anzeigt. Die Umrechnung der bei abweichenden Temperaturen abgelesenen Refractometerzahlen auf die Normaltemperatur von 25° erfolgt nach denselben Grundsätzen wie bei dem Butterfette.

4. Bestimmung der Jodzahl nach von Hübl.

Von nicht trocknenden Oelen verwendet man 0,3 bis 0,4 *g* und bemisst die Zeitdauer der Einwirkung auf 2 Stunden. Von trocknenden Oelen verwendet man 0,15 bis 0,18 *g* und lässt die Jodlösung 18 Stunden darauf einwirken. In letzterem Fallle ist sowohl zu Beginn als auch am Ende der Versuchsreihe ein blinder Versuch auszuführen.

V. Untersuchung von Käsen.

A. Probeentnahme und Vorbereitung der Käseproben.

Der zur Untersuchung gelangende Theil des Käses darf nicht nur der Rindenschicht oder dem inneren Theile entstammen, sondern muss einer Durchschnittsprobe entsprechen. Bei grossen Käsen entnimmt man mit Hülfe des Käsestechers senkrecht zur Oberfläche ein cylindrisches Stück, bei kugelförmigen Käsen einen Kugelausschnitt. Kleine Käse nimmt man ganz in Arbeit. Die zu entnehmende Menge soll mindestens 300 *g* betragen.

Die Versendung der Käseproben muss entweder in gut gereinigten, schimmelfreien und verschliessbaren Gefässen von Porzellan, glasirtem Thone, Steingut oder Glas oder in Pergamentpapier eingehüllt geschehen. Harte Käse zerkleinert man vor der Untersuchung auf einem Reibeisen; weiche Käse werden mittelst einer Reibekeule in einer Reibschale zu einer gleichmässigen Masse verarbeitet.

B. Ausführung der Untersuchung.

Die Auswahl der bei der Käseuntersuchung auszuführenden Bestimmungen richtet sich nach der Fragestellung. Handelt es sich um die Entscheidung der Frage, ob Milchfettkäse oder Margarinekäse vorliegt, so genügt die Untersuchung des Käsefetts.

1. Bestimmung des Wassers.

Die Wasserbestimmung kann mit der Bestimmung des Fettes verbunden werden. Man verfährt dabei folgendermaassen:

2,5 bis 5 *g* in kleine Würfel geschnittene Hartkäse werden in einem Erlenmeyer'schen Kölbchen genau abgewogen und auf 40^0 erwärmt, das Kölbchen wird darauf unter die Glocke einer Luftpumpe gebracht, um einen Theil des Wassers zu entfernen. Dies Erwärmen und Evacuiren wird so lange wiederholt, bis keine merkliche Gewichtsabnahme mehr eintritt. Der entwässerte Rückstand wird zu wiederholten Malen mit kaltem Aether digerirt, die ätherische Lösung des Fettes jedes Mal durch ein gewogenes, zuvor mit Aether ausgezogenes Filter gegossen und der Rückstand in einem Schälchen zerdrückt. Nach nochmaligem Auswaschen mit Aether wird der Rückstand auf das Filter gebracht, dort wiederholt mit Aether nachgewaschen und zuletzt mit dem Filter in einen Extractionsapparat gebracht, um ihn dort noch längere Zeit mit Aether auszuziehen. Dabei empfiehlt es sich, die Masse einige Male aus dem Extractionsapparate herauszunehmen und wieder zu zerkleinern.

Den Rückstand trocknet man bei 100 bis 105^0 in einem Trockenschranke, bis keine Gewichtsabnahme mehr eintritt.

Die ätherischen Lösungen sammelt man in einem zuvor gewogenen Kölbchen, destilirt den Aether ab, trocknet das zurückbleibende Fett im Dampftrockenschrank und wägt es.

Aus der Differenz des Gewichts der ursprünglich verwendeten Käsemasse und der entfetteten Trockensubstanz ergibt sich die Menge des Wassers, vermehrt um die Menge des Fettes; zieht man die letztere hiervon ab, so erhält man die Menge des Wassers.

Hierbei ist zu berücksichtigen, dass sowohl die für das Wasser wie für das Fett gefundenen Zahlen einige andere Körper mit einschliessen. Mit dem Wasser können beim Erwärmen einige andere flüchtige Stoffe (Ammoniak und in geringer Menge vorhandene andere Zersetzungsproducte) fortgehen, und der Aether löst ausser dem Fette auch noch andere Stoffe, wie zum Beispiel Milchsäure, auf. Wenn diese Mengen im Allgemeinen auch nicht besonders in's Gewicht fallen, so ist es doch zweckmässig, bei sauren Käsen, insonderheit bei Sauermilchkäsen, die Käseprobe für die Fettbestimmung mit Sodalösung bis zur neutralen oder ganz schwach alkalischen Reaction zur versetzen, den Käse zu trocknen und dann erst die Fettbestimmung in der beschriebenen Weise vorzunehmen.

Das Wasser kann auch in der Weise bestimmt werden, dass 3 bis 5 *g* Käsemasse in einer Platinschale mit geglühtem Sande zerrieben und im Dampftrockenschranke bis zum gleich bleibenden Gewichte getrocknet werden.

2. Betimmung des Fettes.

Die Bestimmung des Fettes kann nach Nr. 1 erfolgen, oder man bringt 3 bis 5 *g* Käsemasse in einen Mörser, auf dessen Boden sich eine entsprechende Menge geglühter Sand befindet, und erwärmt den Mörser einige Stunden im Dampftrockenschranke. Darauf zerreibt man die Masse mit Sand, füllt diese Mischung in eine entfettete Papierhülse, spült die Schale mit entwässertem Aether aus und zieht die Mischung im Extractionsapparat 4 Stunden mit entwässertem Aether aus. Die Käsesandmischung wird darauf nochmals zerrieben und wiederum 2 Stunden extrahirt. Schliesslich wird der Aether abdestillirt, der Rückstand 1 Stunde im Dampftrockenschranke getrocknet und gewogen.

3. Bestimmung des Gesammtstickstoffes.

1 bis 2 *g* Käsemasse werden in einem Rundkölbchen aus Kaliglas mit 25 *cc* concentrirter Schwefelsäure und 0,5 *g* Kupfersulfat gekocht, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist; man verfährt dann weiter, wie bei der Bestimmung des Caseïns in der Butter.

4. Bestimmung der löslichen Stickstoffverbindungen.

15 bis 20 *g* Käsemasse werden bei etwa 40° C getrocknet und die getrocknete Masse in der unter Nr. 1 und 2 angegebenen Weise

mit Aether extrahirt. 10 *g* der fettfreien Trockensubstanz verreibt man mit Wasser zu einem dünnflüssigen Breie, spült diesen in einen 500 *cc*-Kolben, füllt mit Wasser bis zu etwa 450 *cc* auf und lässt das Ganze unter zeitweiligem Umschütteln 15 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Dann füllt man die Flüssigkeit bis zur Marke auf, schüttelt um und filtrirt. 100 *cc* Filtrat werden in einem Rundkölbchen aus Kaliglas eingedampft und der Rückstand mit 25 *cc* concentrirter Schwefelsäure und 0,5 *g* Kupfersulfat gekocht, bis die Flüssigkeit farblos wird. Zur Bestimmung des Stickstoffs verfährt man dann weiter wie bei der Bestimmung des Caseïns in der Butter.

5. Bestimmung der freien Säure.

10 *g* Käsemasse werden mehrmals mit Wasser ausgekocht, die Auszüge vereinigt, filtrirt und auf 200 *cc* aufgefüllt. In 100 *cc* der Flüssigkeit titrirt man nach Zusatz einiger Tropfen einer alkoholischen Phenolphtaleïnlösung die freie Säure mit $^1/_{10}$-Normal-Alkalilauge. Die Säure des Käses ist auf Milchsäure zu berechnen; 1 *cc* $^1/_{10}$-Normal-Alkalilauge entspricht 0,009 *g* Milchsäure.

6. Bestimmung der Mineralbestandtheile.

5 *g* Käsemasse werden in einer Platinschale mit kleiner Flamme verkohlt. Weiter wird wie bei der Bestimmung der Mineralbestandtheile in der Butter verfahren, ebenso bei der Bestimmung des Kochsalzes in der Käseasche.

7. Untersuchung des Käsefetts auf seine Abstammung.

a) Abscheidung des Fettes aus dem Käse.

α. 200 bis 300 *g* zerkleinerte Käsemasse werden im Trockenschrank auf 80 bis 90° C. erwärmt. Nach einiger Zeit schmilzt das Käsefett ab; es wird abgegossen und durch ein trockenes Filter filtrirt.

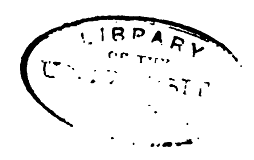
β. 200 *g* Käsemasse werden mit Wasser zu einem Breie angerieben. Der Brei wird mit so viel Wasser in eine Flasche von 500 bis 600 *cc* Inhalt mit möglichst weitem Halse gespült, dass insgesammt etwa 400 *cc* verbraucht werden. Schüttelt oder centrifugirt man die geschlossene Flasche, so scheidet sich das Käsefett in der Form von Butter oder Margarine an der Oberfläche ab. Die Butter oder Margarine wird abgehoben, mit Eis gekühlt, ausgeknetet, geschmolzen und das Fett durch ein trockenes Filter filtrirt.

b) Untersuchung des Käsefetts.

Das Käsefett wird nach denselben Grundsätzen wie Butterfett untersucht. Handelt es sich um Margarinekäse, so ist noch folgende Prüfung des Käsefetts auszuführen:

Schätzung des Sesamölgehalts des Käsefetts.

1 *cc* Käsefett wird mit 9 *cc* Baumwollsamenöl, das, nach dem unter I. B. 5. k. beschriebenen Verfahren geprüft, mit Furfurol und Salzsäure keine Rothfärbung gibt, vermischt. Man prüft die Mischung nach dem unter I. B. 5. k. angegebenen Verfahren auf Sesamöl. Hat das Käsefett den vorgeschriebenen Gehalt an Sesamöl von der vorgeschriebenen Beschaffenheit, so muss die Sesamölreaction noch deutlich eintreten.



Kurze Anleitung zur mikroskopischen Krystallbestimmung.

Von

Professor Dr. **J. L. C. Schröder van der Kolk.**

Die praktische Verwendung des Mikroskops dehnt sich immer mehr auf neue Gebiete der Wissenschaft aus.

Auch in der Chemie fängt das Mikroskop an sich Bahn zu brechen; die vielen mikrochemischen Arbeiten der Neuzeit sind davon ein erfreuliches Zeichen. Ferner sei hier genannt O. Lehmann, die Krystallanalyse oder die chemische Analyse durch Beobachtung der Krystallbildung mit Hülfe des Mikroskops.

Beim Chemiker besteht schon seit längerer Zeit die Neigung, sich nach dem Vorbilde des Petrographen der mikroskopisch optischen Methoden zu bedienen. Es wird ja häufig bei den neuen chemischen Präparaten die Krystallform verzeichnet. Offenbar hat man dabei das Ziel vor Augen, die Präparate genauer zu definiren und Verwechslungen mit anderen, sonst ähnlichen Substanzen vorzubeugen. Bekannt ist der Passus: »krystallisirt in schönen Oktaëdern« oder »bildet prachtvolle Nadeln«. Der Zweck ist aber damit noch gar nicht erreicht; fast unbeschränkt ist die Zahl der Substanzen, welche in Nadeln krystallisiren können, während unter den »Oktaëdern» sich mehrere finden, welche im krystallographischen Sinne gar keine Oktaëder sind. Schliesslich kann eine Substanz, die das eine Mal in Oktaëdern krystallisirt, sehr gut ein anderes Mal Kuben bilden, ohne dass es immer leicht ist, einen Grund für das abweichende Verhalten aufzufinden. Mit Habitusbeschreibung und Winkelmessung ist unter dem Mikroskop für den beschreibenden Chemiker nicht viel gethan; nur die Bestimmung des

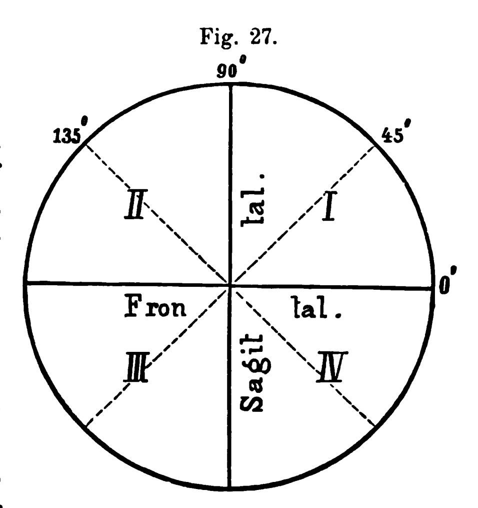
Krystallsystems und einiger optischen Grössen haben bei der mikroskopischen Beschreibung irgend einer neuen Substanz einen gewissen Werth. Andererseits ist eine derartige Untersuchung mit geringen Kosten und verhältnissmässig geringen technischen Schwierigkeiten verknüpft. Ein für diese Zwecke dienliches und völlig ausreichendes Mikroskop ist schon für 150 Mark zu haben; falls man selbst die Objective besitzt, so erniedrigt sich der Kostenaufwand bis auf nur 100 Mark. Allerdings sind einige sehr einfache Nebenapparate erwünscht; die Gesammtausgaben dafür werden vielleicht etwa 20 Mark betragen. Den hier folgenden Besprechungen wird ein derartiges, sehr einfaches Mikroskop zu Grunde gelegt. Die Einrichtung des gewöhnlichen Mikroskops wird als bekannt vorrausgesetzt: Unten am Instrument findet man einen drehbaren Spiegel, über diesem mitten im Tisch den Condensor; sodann folgt das Object, dann das Objectiv und oben am Tubus das Ocular. Das krystallographische Mikroskop besitzt ausserdem noch folgende Vorrichtungen: Unter dem Condensor einen drehbaren Nicol, einen zweiten über dem Objectiv, entweder unter, oder in den einfacheren Instrumenten über dem Ocular. Der Nicol unter dem Ocular, das heisst im Tubus, gestattet ein grösseres Sehfeld und hat den Vortheil, die Augen entschieden weniger zu ermüden. Der Tisch ist drehbar und mit einer Gradtheilung versehen; das Ocular besitzt ein Drahtkreuz.

Das Ocular, dessen Drahtkreuz man ohne jegliche Anstrengung der Augen sehen soll, wird derart gedreht, dass der eine Draht der Stirn parallel (frontal) verläuft, der andere senkrecht zu ihr (sagittal) steht. Die zwei durch die Drähte hindurchgelegten verticalen Ebenen werden wir die frontale und die sagittale Ebene nennen. Durch das Drahtkreuz wird das Gesichtsfeld in vier Quadranten getheilt, rechts oben der erste Quadrant, links oben der zweite, links unten der dritte und rechts unten der vierte. Um die Richtung irgend einer Geraden auf eine einfache Weise andeuten zu können, werden wir die Richtung des Drahts, welcher die Grenze zwischen dem ersten und vierten Quadranten darstellt, durch die Bezeichnung 0^0 andeuten, die Halbirungslinie des Winkels des ersten Quadranten mit 45^0, die (sagittal) verlaufende Grenze zwischen dem ersten und zweiten Quadranten mit 90^0 u. s. w. Vergleiche die nebenstehende Figur 27.

Um das Mikroskop für den Gebrauch fertig zu stellen, verfahren wir wie folgt:

Wir bringen einen Tropfen concentrirter Salmiaklösung auf ein Objectgläschen, fügen nicht zu viel einer Eisenchloridlösung hinzu und lassen die hergestellte Mischung auskrystallisiren. Unter vielen anderen Gebilden entstehen (die Nicols sind noch nicht eingeschaltet) Quadrate von brauner Farbe. Eins von ihnen wird nach der Mitte des Gesichtsfeldes verlegt, und zwar in der Weise, dass die Seitenlinien dem Drahtkreuz parallel zu liegen kommen.

Fig. 27.



Jetzt schalte man den unteren Nicol (Polarisator) ein und drehe ihn um seine Achse bis die Sectoren, in welche das Quadrat von seinen Diagonalen getheilt wird, folgendermaassen gefärbt sind: vorderer und hinterer Sector dunkelbraun, linker und rechter Sector hellbraun. Das vom Polarisator polarisirte Licht schwingt jetzt etwa in einer sagittalen Ebene. Wir setzen nun den oberen Nicol auf und drehen ihn so lange, bis das Gesichtsfeld den höchst möglichen Grad der Dunkelheit erreicht hat, die Nicols sind sodann »gekreuzt«. Das Feld ist dunkel, einige der Krystalle (das von oben direct auf dieselben fallende Licht ist mit der Hand abzuhalten) sind hell. Die Schwingungsebene des Polarisators ist jetzt zwar nahezu, aber doch noch nicht völlig sagittal, eben so wenig wie diejenige des Analysators frontal ist. Es lässt sich dieser Fehler auf die folgende Weise ziemlich vollständig ausmerzen.

Auf einem neuen Objectträger wird ein Körnchen Sublimat gelöst; es krystallisiren unter anderem auch Nadeln aus. Eine lange und feine Nadel wird nach der Mitte des Feldes gebracht und einem der beiden Drähte parallel gelegt. Meistens wird die Nadel nicht ganz dunkel, sondern etwas hell sein (auffallendes Licht ist wieder abzublenden), eine Folge der nicht genauen Lage des Polarisators und Analysators. Während die beiden Nicols, indem sie gekreuzt bleiben, um einen kleinen Winkel gedreht werden, erreicht man schliesslich eine Lage, in welcher die



Nadel, noch immer einem der beiden Drähte parallel, maximal dunkel wird. Jetzt erst schwingt das vom Polarisator hindurchgelassene Licht völlig sagittal, oder wenigstens in der sagittalen Verticalebene, dasjenige vom Analysator frontal oder doch in einer frontalen Ebene. Wenn wir den Mikroskoptisch um 360° drehen, wird die Nadel in 4 um 90° verschiedenen Lagen hell und farbig, in 4 dazwischen liegenden Lagen dunkel.

Der Polarisator bleibt nun bei den weiteren Untersuchungen an seiner Stelle, der Analysator wird um seine Achse gedreht oder auch abgehoben.[1]) Aus den zwei erwähnten Beispielen erhellt schon, dass die Form der Krystalle hier in den Hintergrund tritt, da die einzelnen Individuen recht verschieden gestaltet sind; die optischen Eigenschaften dagegen geben einen entschieden besseren Anhaltspunkt.

Auf den nachfolgenden Seiten soll nun versucht werden, den angedeuteten Weg für den Chemiker möglichst zu ebenen; es ist dabei jedoch unumgänglich nothwendig, die gegebenen Beispiele selbst nachzuarbeiten. Nur auf diese Weise lässt sich die erforderliche Geschicklichkeit erwerben und lernt man die Methode auf eine vortheilhafte Weise anwenden.

Herstellung des Beobachtungsmaterials.

In der Praxis kommen verschiedene Fälle vor; entweder hat man es mit schon fertigen Krystallen zu thun, oder man hat selbst die Substanz auf dem Objectglas zur Krystallisation zu bringen.

1. Schon fertige Krystalle. Meistens sind diese für mikroskopische Zwecke viel zu gross; falls sie aber aus irgend einem Grunde nicht umkrystallisirt werden dürfen, wie es ja mit vielen schwierig herzustellenden Verbindungen der Fall ist, so suche man die kleinsten heraus. Bisweilen ist sodann noch etwas zu erreichen. Unmittelbar tauglich zur mikroskopischen Beobachtung sind dagegen die Präcipitate der qualitativen Analyse, doch selbstverständlich nur in so weit, als dieselben krystallinisch sind. Als solche sind zum Beispiel die folgenden Präcipitate zu nennen: Bleichlorid, Quecksilberjodid, Gyps, Silberphosphat, Ammoniummagnesiumphosphat, Ammoniumphosphomolybdat, Kaliumplatinchlorid, Natriumfluosilicat u. s. w.

[1]) Der Grund, weshalb wir den Analysator und nicht den Polarisator entfernen, wenn wir nur einen einzigen Nicol verwenden wollen, ist folgender. Das Licht wird vom Mikroskopspiegel oft schon sehr merklich polarisirt; falls wir also nur den Analysator verwenden, so befindet sich das Präparat doch gewissermaassen zwischen zwei Nicols.

2. Die Niederschläge aus der mikrochemischen Analyse.

3. Man ist in der Lage, die Substanz auf dem Objectträger zur Krystallisation zu bringen, und zwar entweder mittelst einfacher Krystallisation aus einer Lösung, oder auch indem die Verbindung erst unter dem Mikroskop dargestellt wird. In ersterem Falle nehme man etwa 1 *mg* der zu untersuchenden Substanz und löse das Körnchen in einem auf den Objectträger gebrachten kleinen Tropfen, vielleicht 10 *mg*, destillirten Wassers oder des sonstigen Lösungsmittels. In vielen Fällen bilden sich die Krystalle sehr leicht, wie zum Beispiel beim Kochsalz oder beim Salmiak und bekommt man sofort ein brauchbares mikroskopisches Präparat. Häufig aber auch scheitert die Sache an zu grosser Hygroskopicität, so dass man entweder gar keine Krystalle erhält, oder doch wenigstens überaus lange zu warten hat, bevor solche erscheinen. Beispiele dieser beiden letzteren Fälle sind: Chlorcalcium, Citronensäure, Kobaltnitrat u. s. w. Es ist immerhin möglich, zu einer Krystallisation zu gelangen, indem man den Objectträger mitsammt der Lösung in einen gewöhnlichen Exsiccator bringt. Besser noch ist ein anderes Verfahren, wobei die Krystallisation sich ruhig unter dem Mikroskop verfolgen lässt. Die Lösung wird dabei auf ein nicht zu kleines Deckgläschen gebracht. Man nehme weiter einen Objectträger, in den eine geräumige Aushöhlung eingeschliffen ist. In die Höhlung bringe man einen Tropfen concentrirter Schwefelsäure und lege das Deckgläschen, mit der Lösung nach unten, über die Höhlung. Die Lösung befindet sich jetzt mit der Schwefelsäure in einem abgeschlossenen Raum (Mikroexsiccator) und man kann die energisch vor sich gehende Krystallisation ganz bequem unter dem Mikroskop verfolgen. Auch hier sollen nicht zu grosse Tropfen zur Verwendung kommen, da sonst die Lösung mit der Schwefelsäure in Berührung gelangt und man wieder ganz von neuem anfangen muss.

Es wäre dagegen verfehlt, wenn man die Krystallisation durch Erwärmung herbeiführen wollte, da viele Substanzen in der Wärme in einem anderen System krystallisiren als bei gewöhnlicher Zimmertemperatur, wie zum Beispiel Nickelsulfat in der Wärme mit 6 Aq. (tetragonal), bei gewöhnlicher Temperatur mit 7 Aq. (rhombisch); Kaliumnitrat in der Wärme hexagonal, in der Kälte rhombisch, u. s. w. Beabsichtigt man eine Erwärmung, so ist öfters eine mittelst eines Chromsäureelements zum Glühen gebrachte Nadel sehr bequem, weil man damit einen Theil eines Tropfens, ja selbst die Hälfte eines Krystalls erwärmen

kann, während die andere Hälfte kalt bleibt. Ausserdem bleibt das Objectglas kühl und man hat deshalb nicht leicht eine gänzliche Verdunstung des Tropfens zu befürchten. Bisweilen ist man auch gezwungen, die zu untersuchenden Verbindungen unter dem Mikroskop darzustellen, da dieselben zum Beispiel in Wasser schwer löslich sind. Sodann hat man es öfters mit dem entgegengesetzten Fall zu thun: die betreffenden Krystalle entstehen zu leicht, man erhält nur ein kaum zu entwirrendes, feinkörniges Pulver. Beispiele liefern Gyps, Strontiumchromat, Quecksilberjodid u. s. w. Die Krystalle sind besser ausgebildet, wenn nur die Reaction genügend langsam verläuft, indem man zum Beispiel die Tropfen beider Lösungen nicht unmittelbar mit einander verbindet, sondern einen vermittelnden Wassertropfen zwischen den beiden einschaltet, oder auch mit sehr verdünnten Lösungen arbeitet.

In wieder anderen Fällen ist die entstehende Verbindung sehr unbeständig, wie zum Beispiel die Verbindung von Anilin mit Ferrichlorid, wo sehr leicht Ferrihydroxyd entsteht. Man nehme sodann wieder den Objectträger mit dem Hohlschliff, bringe das Ferrichlorid auf das Deckgläschen, das Anilin an die Stelle der Schwefelsäure in den Mikroexsiccator und lege das Deckgläschen auf; das Anilin verdampft und in der Eisenchloridlösung entsteht allmählich die gewünschte Doppelverbindung. In derselben Weise gelingt es in der Lösung eines Goldsalzes, Krystalle des Metalls zu erhalten. Auch das Zerfliessen des Lösungsmittels ist oft eine missliche Sache; dieser Schwierigkeit ist zum Beispiel beim Zerfliessen des Alkohols leicht abzuhelfen, wenn man den Tropfen mit einem kleinen Uhrglas bedeckt, indem das Uebel in einer Alkoholatmosphäre sofort aufhört.

Schliesslich ist noch zu bemerken, dass es erwünscht ist, Krystalle von verschiedenem Habitus zu erhalten, wenn es sich um die Untersuchung irgend einer Substanz handelt. Man erreicht diesen Zweck am besten, wenn man die Krystalle unter abweichenden äusseren Umständen entstehen lässt, das heisst, wenn man den Tropfen nicht durch Rühren eine uniforme Zusammensetzung gibt.

Die Krystallsysteme.

Reguläres System.

Allbekannt sind die Krystalle des Kaliumplatinchlorids; die Verbindung krystallisirt in Oktaëdern, das heisst, wenn sie aus nicht zu concentrirten Lösungen entsteht, so bildet sie Körper, welche dem geo-

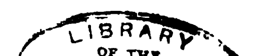
metrischen Oktaëder sehr ähnlich sind. Doch existirt ein bedeutender Unterschied: die 8 Flächen besitzen nämlich nicht immer alle die gleiche Ausdehnung, sondern zeigen zufällige Abweichungen; die Winkel, unter denen die Flächen sich schneiden, stimmen aber (innerhalb des Beobachtungsfehlers) mit denjenigen eines geometrischen Oktaëders überein. Letzteres würde aber doch den Namen Oktaëder im krystallographischen Sinne noch nicht rechtfertigen; wären zum Beispiel die abwechselnden Flächen matt und glänzend (also 4 matt und 4 glänzend), so würden wir den Körper nicht ein Oktaëder, sondern zwei durch einander gewachsene Tetraëder (ein mattes und ein glänzendes) nennen. Ein krystallographisches Oktaëder soll also:

1. die Winkel des geometrischen Oktaëders besitzen,
2. physikalisch gleich beschaffene, das heisst »gleichwerthige« Flächen aufweisen.

Aehnliches gilt vom Kubus; auch ein rechtwinkeliges Parallelepipedon nennen wir Kubus im krystallographischen Sinn, wenn nur die sechs Grenzflächen physikalisch gleichwerthig sind.

Nach dieser Vorausschickung werden wir uns fernerhin der Einfachkeit wegen mit den geometrischen Körpern beschäftigen. Absichtlich werde ich mich dabei nur der üblichen sechs Krystallsysteme bedienen, da sie vor der neueren Eintheilung in 32 Gruppen den entschiedenen Vortheil einer leichteren Uebersichtlichkeit besitzen. Ausserdem wäre es unter dem Mikroskop doch nicht möglich, alle jene 32 Gruppen auseinander zu halten.

Das Oktaëder, um mit diesem Körper zu beginnen, kann auf verschiedene Weise von einer Ebene in zwei spiegelbildlich gleiche Hälften getheilt werden. Eine derartige Ebene heisst eine Symmetrieebene und es sei hier noch einmal wiederholt, dass mit Symmetrie in der Krystallographie nur Symmetrie der Winkel gemeint ist. Vier Oktaëderkanten des geometrischen Oktaëders bilden ein Quadrat, die Ebene des Quadrats ist eine Symmetrieebene des Oktaëders. Es existiren drei dieser Ebenen; bei der üblichen Aufstellung des Oktaëders eine horizontale, eine frontale (der Stirn des Beobachters parallel) und eine sagittale. Die Durchschnittslinien jener Ebenen, gleichfalls drei an der Zahl, stehen, wie die Ebenen selber, zu einander senkrecht und werden die krystallographischen Achsen des Oktaëders genannt. Durch die Verticalachse können wir wieder neue Ebenen legen, welche den Winkel zwischen der sagittalen und der frontalen Ebene halbiren;



wir erhalten damit zwei neue Symmetrieebenen. Dasselbe Verfahren gibt bei der sagittalen Achse ebenfalls 2 Ebenen und bei der frontalen wieder 2. Im Ganzen haben wir also $3 + 2 + 2 + 2 = 3 + 6 = 9$ Symmetrieebenen bekommen. Alle Körper, welche diese 9 Symmetrieebenen besitzen, gehören zum regulären System. Diesen Satz dürfen wir nicht umkehren.

Es leuchtet ein, dass ein Kubus dieselben Symmetrieebenen besitzt wie das Oktaëder; die drei bei dem Oktaëder erst genannten Ebenen gehen bei dem Kubus je zwei seiner Flächen parallel; die sechs weiteren können durch je zwei gegenüber liegende Kanten gelegt werden. Von dem Rhombendodekaëder gilt ähnliches u. s. w. Zu den Körpern, welche unter dem Mikroskop nicht zu selten zur Beobachtung gelangen, dem regulären System angehören, und doch nicht alle 9 Symmetrieebenen besitzen, gehört das Tetraëder (vergleiche die Krystalle des Natriumuranylacetats S. 570). Die drei ersten Symmetrieebenen fehlen bei dem Tetraëder, die sechs letzten sind anwesend. Wir können es als ein halbflächiges Oktaëder (Hemiëdrie) betrachten.

Tetragonales System.

Das tetragonale Oktaid (tetragonale Pyramide, eigentlich Doppelpyramide) unterscheidet sich darin von dem regulären Oktaid (Oktaëder), dass die Verticalachse den horizontalen Achsen nicht gleich ist. Die Analoga der ersteren drei Symmetrieebenen im regulären System finden wir hier wieder.

Ausserdem lassen sich noch zwei weitere Symmetrieebenen durch die Verticalachse (Hauptachse) legen. Die vier Symmetrieebenen durch die horizontalen Achsen fehlen jedoch in diesem System. Im Ganzen haben wir also $3 + 2 = 5$ Symmetrieebenen gefunden.

Die Symmetrieebene, welche senkrecht zur Verticalachse steht, spielt eine eigene Rolle, und wird Hauptsymmetrieebene genannt. Ausser der Pyramide treten noch das Pinakoid und das Prisma recht häufig auf. Eine Ebene senkrecht zur Hauptachse wird eine pinakoidale Ebene genannt; das Prisma erhalten wir, wenn wir die Flächen der Pyramide um einen solchen Winkel drehen, dass sie der Verticalachse parallel zu liegen kommen. Es versteht sich, dass weder das Pinakoid, noch das Prisma selbstständig auftreten können, sondern nur in Verbindung mit anderen Formen, da sie ja an sich den Raum nicht allseitig abschliessen können.

Hexagonales System.

Wir werden hier die regelmässige, sechsseitige Doppelpyramide als Ausgangspunkt wählen. Die Verticalachse steht wieder senkrecht zur Symmetrieebene. Durch die Verticalachse können wir sechs »gewöhnliche« Symmetrieebenen legen und erhalten also für dieses System im Ganzen 7 Symmetrieebenen. Aehnlich dem vorigen System finden wir auch hier wieder das Pinakoid und das Prisma. Wenn wir uns die abwechselnden Flächen der hexagonalen Doppelpyramide weggelassen denken, so entsteht ein von 6 Ebenen begrenzter Körper, das Rhomboëder. Ein Beispiel dieses Körpers bildet ein Spaltungsstück aus Kalkspath.

Rhombisches System.

Als Grundkörper betrachten wir ein Oktaid, dessen Körperdiagonalen von ungleicher Länge sind, dabei aber senkrecht auf einander stehen und sich halbiren. Diese rhombische »Pyramide» besitzt drei ungleichwerthige, zu einander senkrechte Symmetrieebenen, welche man sich durch je zwei der Diagonalen gelegt denken kann. Die Diagonalen tragen den Namen krystallographische Achsen; sie sind ebenfalls ungleichwerthig und können nicht beliebig gewählt werden, da sie ja als die Durchschnittslinien der Symmetrieebenen gegeben sind. Letzteres bildet dem nächstfolgenden System gegenüber einen wichtigen Unterschied.

Pinakoidale Ebenen sind solche, welche zwei der krystallographischen Achsen parallel gehen; eine prismatische Ebene, oder eine domatische geht nur einer Achse parallel, schneidet jedoch die beiden anderen.

Monoklines System.

In diesem System haben wir es nur mit einer einzigen Symmetrieebene zu thun, deren Normale eine der drei Achsen des monoklinen Oktaids[1]) bildet. Die anderen beiden Achsen liegen in einer mehr oder weniger willkürlichen Lage (praktische Rücksichten bestimmen die Wahl dieser Lage) in dieser Symmetrieebene, werden jedoch von der erstgenannten Diagonale halbirt. Die monokline Pyramide besitzt also nur eine einzige Symmetrieebene; von den Pinakoiden, Prismen und Domen gilt dasselbe wie beim rhombischen System.

---

[1]) Nur der Uebersichtlichkeit wegen ist hier die Rede von Oktaiden, welche jedoch in diesem und dem folgendem System eigentlich Combinationen bilden.

Triklines System.

Das trikline Oktaid besitzt gar keine Symmetrieebene, die Achsen bilden mit einander schiefe Winkel, halbiren sich aber sämmtlich. Von den übrigen Körpern gilt wieder das bei dem rhombischen System Gesagte.

Bestimmung des Brechungsindex.

Die Möglichkeit, unter dem Mikroskop im durchfallenden Lichte einen durchsichtigen Krystall sehen zu können, beruht meistens auf dem Unterschied der Brechungsindices des Krystalls und des ihn umgebenden Mediums. Zu Folge dieses Unterschieds erhalten die Krystalle die bekannten Ränder totaler Reflexion. Diese schwarzen Ränder sind um so breiter, je mehr die Brechungsindices beider Körper, das heisst des Krystalls und des ihn umgebenden Mediums, von einander verschieden sind. Die Quarzkörner des gewöhnlichen Sandes besitzen daher, wenn man sie ganz trocken unter dem Mikroskop beobachtet, schwarze Ränder von beträchtlicher Breite; die Erscheinung tritt zumal dann auf, wenn man den Condensor zuvor entfernt hat. Die bequeme Beobachtung wird sogar von dieser Umrandung in hohem Maasse beeinträchtigt. Sobald man die Körner aber mit einem Tropfen Wasser anfeuchtet, werden die Ränder bedeutend schmäler, da der Brechungsindex des Wassers weniger von demjenigen des Quarzes verschieden ist. Die Totalreflexion wird schliesslich kaum merklich, wenn wir die Körner in Nelkenöl legen. Wäre daher der Brechungsindex des Nelkenöls bekannt, so wäre dies ebenfalls, wenn auch nur annähernd, mit dem Brechungsindex des Quarzes der Fall.

Es leuchtet ein, dass man aus diesen Thatsachen eine schnelle, wenn auch nicht sehr genaue Methode zur Bestimmung des Brechungsindex herleiten kann. Dazu brauchen wir uns nur eine Reihe von Flüssigkeiten herzustellen, deren Brechungsindex genau bekannt ist. Diese Flüssigkeiten sollen den Forderungen genügen, dass sie keine zu guten Lösungsmittel sind und dass sie womöglich mit einander gemischt werden können.

Es versteht sich, dass es nicht wohl thunlich ist, diesen beiden Forderungen ganz zu genügen. Denn es ist keine Flüssigkeit denkbar, welche nicht für irgend einen Stoff ein Lösungsmittel wäre. Wir werden also zwei verschiedene Reihen bilden, damit es fast immer möglich sei, entweder in der einen oder in der anderen Reihe eine Flüssigkeit zu

finden, in welcher sich der betreffende Krystall nicht löst. In jeder Reihe sind die Flüssigkeiten so gewählt, dass diese meistens unbegrenzt mit einander gemischt werden können. Bei der Mischung empfiehlt es sich, diejenigen Flüssigkeiten anzuwenden, deren Brechungsindices nicht zu sehr von einander verschieden sind. Wenn man zum Beispiel gleiche Volumina Hexan (Brechungsindex 1,37) und Heptan (Brechungsindex 1,39) mit einander mischt, so wird der Brechungsindex der Mischung annähernd 1,38 sein. Damit man nun bei sehr kostspieligen Flüssigkeiten die erforderlichen Volumina durch Wägung zu bestimmen im Stande sei, ist in der nachfolgenden Tabelle noch das specifische Gewicht mit verzeichnet worden. Schliesslich ist es räthlich, die Flüssigkeiten in der Weise zu combiniren, dass die Flüchtigkeit beider Componenten ziemlich dieselbe ist, da sonst schon während des Arbeitens der Brechungsindex sich stark ändern kann. Deshalb sind auch die Siedepunkte in der Tabelle mit erwähnt.

	Brechungs-index	Specifisches Gewicht	Siedepunkt		Brechungs-index	Specifisches Gewicht	Siedepunkt
Hexan	1,37	0,66	68°	Methylalkohol	1,32	0,81	66°
Heptan	1,39	0,71	98°	Wasser	1,34	1,00	100°
Cajeputöl	1,46	0,92	174°	Aethyläther	1,36	0,72	35°
Olivenöl	1,47	0,92	—	Aethylalkohol	1,37	0,81	78°
Ricinusöl	1,49	0,96	265°+	Amylalkohol	1,40	0,83	132°
Benzol	1,50	0,89	80°	Chloroform	1,45	1,50	61°
Xylol	1,50	0,86	136°	Glycerin	1,47	1,26	290°
Bucheckernöl	1,50	0,92	—	Kreosot	1,54	1,06	200°+
Cedernöl	1,51	0,98	237°	Anilin	1,60	1,04	183°
Nelkenöl	1,53	1,05	253°	Cadmiumborowolframat	1,70	3,60	—
Anisöl	1,56	0,99	220°	Kaliumquecksilberjodid	1,72	3,20	—
Bittermandelöl	1,60	1,04	180°	Baryumquecksilberjodid	1,79	3,59	—
Schwefelkohlenstoff	1,63	1,29	47°	Quecksilberjodid in Anilin und Chinolin	2,20	—	—
α-Monobromnaphtalin	1,66	1,50	277°				
Jodmethylen	1,76	3,34	180°				
Phenylsulfid	1,95	1,12	272°				

Die erste Reihe ist für die anorganischen Salze besonders geeignet, und wird deshalb in dieser Anleitung vorzugsweise benutzt werden, aus der zweiten kann man sich Mischungen heraussuchen, sobald die Krystalle von den Flüssigkeiten der ersten Reihe angegriffen werden sollten. So wäre es zum Beispiel möglich, auf diese Weise den Brechungsindex von Naphtalin zu bestimmen. Recht brauchbar zu diesem Zweck ist das Kaliumquecksilberjodid, welches mit Wasser verdünnt werden kann. Die entsprechende Baryumverbindung dagegen darf nur mit der weniger concentrirten Lösung desselben Salzes verdünnt werden.

In der ersten Reihe, welche wir etwas ausführlicher besprechen wollen, fallen schon beim ersten Anblick grosse Lücken auf. Wir werden aber sehen, dass diese Lücken meistentheils unschwer ausgefüllt werden können. Von der Ausfüllung der Lücke zwischen Hexan und Heptan ist oben schon die Rede gewesen; auch die Lücke zwischen Heptan und Cajeputöl ist leicht zu überbrücken, indem wir das Heptan mit Benzol vermischen.

Aus 9 Volumen Heptan und 2 Volumen Benzol erhalten wir eine Flüssigkeit, deren Brechungsindex von 1,41 nur wenig abweicht; 7 Heptan und 4 Benzol geben einen Brechungsindex von etwa 1,43; 6 Heptan mit 5 Benzol einen von etwa 1,45[1]. Wir haben hier das Heptan absichtlich mit Benzol und nicht mit Cajeputöl vermischt, weil die Flüchtigkeit des Heptans besser mit derjenigen des Benzols als mit derjenigen des Cajeputöls übereinstimmt, die Mischung also während einer ziemlich langen Zeit denselben Brechungsindex beibehält. Den Brechungsindex 1,48 erhalten wir durch die Mischung gleicher Volumina von Olivenöl und Ricinusöl. Das Cedernöl ist mit Nelkenöl mischbar; damit ist der Brechungsindex 1,52 gefunden. Wenn wir Nelkenöl und Anisöl zusammenbringen, so entsteht dagegen eine Trübung; es ist daher besser, entweder das Anisöl mit dem Cedernöl, oder das Nelkenöl mit dem Bittermandelöl zu combiniren, auch das Anisöl kann mit Bittermandelöl gemischt werden. Der sehr flüchtige Schwefelkohlenstoff ist dagegen in Mischungen zu vermeiden. Bittermandelöl und α-Monobromnaphtalin eignen sich wieder vorzüglich zu einer Combination. Schliesslich sind auch die letzten drei Flüssigkeiten der ersten Reihe für gegenseitige Mischung tauglich. Nur hat man bei dem Phenyl-

[1] Es ist hier die Formel $n_1 v_1 + n_2 v_2 = n\,(v_1 + v_2)$ verwendet.

sulfid einige Vorsicht zu gebrauchen, da der Brechungsindex dieses Präparats nicht immer gleich hoch zu sein scheint.

In Bezug auf die zweite Reihe sei hier noch erwähnt, dass die Lösung des Quecksilberjodids in Anilin und Chinolin von mir persönlich nicht verwendet worden ist; die darauf bezügliche Angabe ist den Tabellen zum Gebrauch bei mikroskopischen Arbeiten von Wilhelm Behrens[1]) entnommen worden.

Wenn wir den Brechungsindex eines mikroskopischen Krystalls bestimmen wollen, so arbeiten wir anfangs noch mit dem Condensor. Die Methode ist alsdann entschieden weniger empfindlich, ein nicht zu unterschätzender Vortheil, denn der Krystall wird dem zu Folge leichter zum Verschwinden gebracht. Sobald wir aber nach diesem Verfahren einen Annäherungswerth für den Index erhalten haben, wird der Condensor ausgeschaltet; der Krystall erscheint meistens sofort wieder, so dass wir die Grenzen jetzt enger ziehen können. Wollen wir einen noch höheren Grad der Genauigkeit erreichen, so brauchen wir nur eine recht enge Blende einzuschieben und der Krystall wird von Neuem sichtbar. Würden wir die Genauigkeit noch weiter zu treiben wünschen, so wäre nach monochromatischem Licht zu greifen.

Die anisotropen Krystalle im Allgemeinen.

Wir bringen einen kleinen Tropfen einer Natriumnitratlösung auf einem Objectträger zur Krystallisation. Nachdem wir den Condensor ausgeschaltet und den Analysator abgehoben haben, beobachten wir das Präparat bevor die Mutterlauge noch verschwunden ist. Wenn wir jetzt den Tisch drehen, so gelingt es, in einer gewissen Lage den Krystall fast gänzlich zum Verschwinden zu bringen. Aus diesem Verschwinden dürfen wir den Schluss ziehen, dass die Brechungsindices des Krystalls und der Lösung jetzt nahezu dieselben sind. Drehen wir aber den Tisch um 90 Grad, so kommt der Krystall sofort wieder deutlich zum Vorschein. Soll der Krystall auch in dieser Lage zum Verschwinden gebracht werden, so müssen wir an die Stelle der Mutterlauge eine andere Flüssigkeit bringen, z. B. irgend ein Oel, das einen viel höheren Brechungsindex besitzt, als die eben benutzte Mutterlauge. Dem Natriumnitrat kommen also gleichsam zwei verschiedene Brechungs-

---

[1]) Tabelle zum Gebrauch bei mikroskopischen Arbeiten, 2. Aufl., 1892, Braunschweig.

indices zu. Dieser Umstand bildet den Grund, weshalb dieses Salz doppeltbrechend genannt wird (anisotrop).

Wir hätten dieselbe Beobachtung machen können, wenn wir den Tisch in seiner ursprünglichen Lage gelassen, den Polarisator dagegen um 90 Grad gedreht hätten, damit die von ihm hindurchgelassenen Schwingungen statt sagittal, frontal geworden wären. Der sagittal schwingende Strahl besitzt also im Krystall einen anderen Brechungsindex, als der frontal schwingende und damit eine andere Fortpflanzungsgeschwindigkeit, als der frontal schwingende.

Da nun die Schwingungsrichtungen senkrecht zum Strahl und auch gegenseitig senkrecht auf einander liegen, so ändert sich ihre Lage mit derjenigen des Strahles. Es ist aber zum richtigen Verständniss des Folgenden durchaus nothwendig, eine Einsicht zu erhalten in den gegenseitigen Zusammenhang zwischen Fortpflanzungsrichtung (Strahl), Schwingungsrichtung und Geschwindigkeit.

Eine solche, wenn auch nicht ganz genaue Einsicht ist leicht zu erhalten, wenn wir uns die elementaren Eigenschaften eines dreiachsigen Ellipsoids in Erinnerung bringen.

Das dreiachsige Ellipsoid besitzt bekanntlich drei, zu einander senkrechte Symmetrieebenen, deren Durchschnittslinien die drei (zu einander ebenfalls senkrechten) Achsen bilden. Man unterscheidet eine grössere (a), eine mittlere (b) und eine kleinere (c) Achse.

Wenn wir durch den Mittelpunkt des Ellipsoids eine willkürliche Ebene legen, so ist die Durchschnittsfigur derselben mit dem Ellipsoid immer eine Ellipse. In dieser Ebene finden sich zwei, zu einander senkrechte Richtungen: die grosse und die kleine Achse der Durchschnittsellipse.

Ein besonders merkwürdiger Fall kann sich ereignen, wenn wir die Ebene durch die b-Achse (mittlere Achse) legen. Um diesen merkwürdigen Fall auffinden zu können, werden wir die Ebene rotiren lassen; sie soll bei dieser Rotation aber fortwährend durch die b-Achse gehen. Während dieser Rotation ist immer die b-Achse eine Achse der Durchschnittsellipse. Wenn also die Ebene in einer gewissen Lage die a-Achse in sich aufgenommen hat, so bildet die b-Achse die kleinere Achse der Durchschnittsellipse, wenn dagegen in einer anderen Lage die Ebene die c-Achse (die kleinste Achse des Ellipsoids) in sich aufgenommen hat, so bildet die b-Achse die grössere Achse der Durchschnittsellipse. Es lässt sich erwarten, dass in einer Zwischenlage der

Ebene die b-Achse weder die grössere noch die kleinere Achse der Durchschnittsellipse bilden wird; ein Fall, der sich nur denken lässt, wenn die beiden Achsen der Ellipse einander gleich sind. Sobald nun aber die beiden Achsen einer Ellipse einander gleich werden, geht die Ellipse nothwendig in einen Kreis über, der merkwürdige Fall, auf den soeben hingedeutet worden ist. Das dreiachsige Ellipsoid besitzt zwei derartige Kreisschnitte, welche beide durch die mittlere Achse gelegt sind. Die Normalen zu diesen Kreisschnitten liefern uns wieder zwei merkwürdige, in jedem Ellipsoid ganz bestimmte Richtungen, welche für die Optik von grösster Bedeutung sind, da sie die zwei optischen Achsen der optisch zweiachsigen Medien darstellen.

So wie das dreiachsige Ellipsoid uns behülflich ist bei der Untersuchung der optisch zweiachsigen Medien, so ist uns das Rotationsellipsoid dienlich, wenn wir die Eigenschaften der optisch einachsigen Medien studiren wollen.

Das Rotationsellipsoid entsteht bekanntlich durch die Rotation einer Ellipse um eine ihrer beiden Achsen. Wir können es uns dagegen auch aus einem dreiachsigen Ellipsoid entstanden denken, indem die b-Achse (mittlere Achse) entweder der a-Achse oder der c-Achse gleich wird. Die beiden Kreisschnitte fallen sodann zu einem einzigen Kreisschnitt zusammen; die Ebene dieses letzteren Kreisschnittes stellt die Aequatorialebene des Rotationsellipsoids dar, steht also senkrecht zur Rotationsachse. Die Rotationsachse heisst in der Optik der einachsigen Medien die optische Achse. Sämmtliche durch den Mittelpunkt des Rotationsellipsoids gelegten beliebigen Ebenen haben wieder eine Ellipse zur Durchschnittsfigur. Alle diese Ellipsen besitzen die merkwürdige Eigenschaft, dass deren eine Achse immer in der Aequatorialebene liegt und somit dem Durchmesser des Aequatorialkreises gleich ist, während die andere Achse ihre Länge mit der Schnittlage ändert.

Es ist jetzt unschwer, ein ungefähres Bild der optischen Vorgänge in einem anisotropen Medium zu erhalten. Zu diesem Zweck sei ein anisotropes, zweiachsiges Medium, sowie das zugehörige Ellipsoid in der richtigen Lage gegeben; es sei des weiteren die Aufgabe gestellt, die Eigenschaften eines das Medium in beliebiger Richtung durchsetzenden Strahles zu untersuchen. Dazu legen wir durch den Mittelpunkt des Ellipsoids eine dem Lichtstrahl parallele Gerade, und legen ebenfalls durch den Mittelpunkt eine zu jener Geraden senkrechte Schnittebene. Die Durchschnittsellipse liefert uns durch ihre beiden

Achsen zwei ganz bestimmte Richtungen, und zwar die Schwingungsrichtungen des Lichtes in dem zur Untersuchung gewählten Strahl. Der Strahl besteht also gleichsam aus zwei einfachen Strahlen, von denen jeder seine eigene Schwingungsrichtung besitzt. Die zu jeder Schwingungsrichtung gehörige Fortpflanzungsgeschwindigkeit ist nun auch bekannt, und zwar aus den Längen der Achsen der Durchschnittsellipse. Wenn dagegen der Strahl einer der Normalen der Kreisschnitte, d. h. einer der beiden optischen Achsen, parallel geht, so verwandelt sich selbstverständlich die Ellipse in einen Kreis, es gibt somit keine längere und kürzere Achse, sondern alle Durchmesser des Kreises sind einander gleichwerthig. Eine unmittelbare Folge ist, dass keine bestimmten Schwingungsrichtungen gegeben sind. Es tritt hier also ausnahmsweise ein ähnlicher Fall ein, wie es bei den isotropen Stoffen Regel ist: ein Strahl, der sich in der Richtung einer optischen Achse fortpflanzt, erleidet keine Doppelbrechung, sondern behält seinen einheitlichen Charakter bei.

Schliesslich ist noch zu bemerken, dass zu einem Strahl, welcher sich in der Richtung der a (grössere) Achse fortpflanzt, die Geschwindigkeiten b und c gehören; zu Strahl b gehören die Geschwindigkeiten b und c, zu Strahl c die Geschwindigkeiten a und b. Die Achsen des Ellipsoids stellen also die Geschwindigkeit der sich senkrecht zu der Symmetrieebene fortpflanzenden Strahlen dar.

Die optisch einachsigen Medien weisen ein ähnliches Verhalten auf: im Allgemeinen zerfällt der Strahl wieder in zwei Strahlen. Da, wie wir es oben gesehen haben, die eine der Achsen der Durchschnittsellipse immer dem Radius des Aequatorialkreises gleich ist, und mit einem jener Radien zusammenfällt, so schwingt einer der beiden Strahlen immer in der Aequatorialebene, also senkrecht zur optischen Achse. Es leuchtet ein, dass der letztgenannte Strahl nicht nur immer senkrecht zur Achse schwingt, sondern dass auch seine Fortpflanzungsgeschwindigkeit dieselbe ist (ordentlicher Strahl). Wenn schliesslich der Lichtstrahl das Medium in der Richtung der optischen Achse durchsetzt, so wird die Durchschnittsellipse wieder ein Kreis (Aequator), der Strahl behält also ausnahmsweise seinen einheitlichen Charakter bei, ganz wie solches in isotropen Medien ohne Ausnahme der Fall ist.

Wir werden jetzt die Erscheinungen in planparallelen Platten an der Hand der Theorie in kurzen Zügen erläutern, Dazu werden wir

mit dem parallelen, polarisirten Lichte anfangen, den Condensor also entfernen. Wie schon oben gesagt ist, schwingt das vom Polarisator hindurchgelassene Licht in einer sagittalen Ebene, und da wir den Condensor entfernt haben, finden die Schwingungen sogar ziemlich genau dem sagittalen Kreuzdraht parallel statt. Nehmen wir nun eine planparallele Platte eines optisch einachsigen Mediums, deren optische Achse den Ebenen der Platte parallel liegt, z. B. eine auf dem Objectträger entstandene Harnstoffsäule, so können wir an diesem Krystall die wichtigsten Erscheinungen studiren.

Falls die Nicols eines Mikroskops gekreuzt sind, und ein isotropes Medium sich im Felde befindet, so werden die sagittalen Schwingungen des Polarisators, da ja in einem isotropen Medium alle Schwingungsrichtungen möglich sind, ihren sagittalen Charakter beibehalten, werden also von dem Analysator nicht hindurch gelassen, das Feld bleibt somit dunkel. Etwas ähnliches kann sich ausnahmsweise bei unserer anisotropen Platte ereignen. Die Durchschnittsellipse der Platte (Durchschnittsfigur des Ellipsoids mit der zum Strahl senkrechten horizontalen Ebene) besitzt nämlich zwei Achsen, die geometrischen Achsen der Ellipse, deren Richtungen die beiden jetzt in der Platte möglichen Schwingungsrichtungen darstellen. Sobald eine dieser Achsen sich in der sagittalen Ebene befindet, können die sagittalen Schwingungen des Polarisators ungeändert werden, d. h. unter Beibehaltung ihres sagittalen Charakters durchgehen und werden also vom Analysator ausgelöscht. Die Platte bleibt somit dunkel. Bei einer vollständigen Tischdrehung (um 360 Grad) wird dieser Fall 4 mal eintreten; die Platte wird in 4 um 90 Grad verschiedenen Lagen dunkel. (D u n k e l h e i t e i n e F o l g e d e r S c h w i n g u n g s r i c h t u n g).

Auch in einer Zwischenlage kann, jedoch nur im monochromatischen Licht, Dunkelheit eintreten, und zwar aus folgendem Grunde: in einer Zwischenlage können die Schwingungen die Platte nicht in sagittaler Richtung durchsetzen, sondern sie werden in ihre Componenten nach den Ellipsenachsen zerlegt. Da nun die Fortpflanzungsgeschwindigkeit in den beiden Schwingungsrichtungen eine verschiedene ist, so eilt, während die beiden Strahlen die Platte durchsetzen, der eine dem anderen um eine gewisse Strecke vor. Wenn wir zu diesem Versuch das monochromatische Natriumlicht verwenden, so kann bei einer gewissen Plattendicke der besondere Fall eintreten, dass der eine Strahl dem anderen eine ganze Wellenlänge vorangeeilt ist. Es tritt sodann der-

selbe Zustand ein, mit dem wir es zu thun hatten, bevor der Strahl in die Platte eingetreten war, d. h. als ob gar keine anisotrope Platte da wäre. Das Licht wird also von dem Analysator wieder ausgelöscht. (Dunkelheit eine Folge des Gangunterschieds).

Wäre die Dicke der Platte hingegen eine geringere gewesen, so hätten wir Licht einer geringeren Wellenlänge, z. B. monochromatisches grünes Licht benutzen müssen, um denselben Effect (nämlich Dunkelheit) zu erzielen. Es ist nun ein Leichtes, die Farbenerscheinungen im weissen Lichte zu verstehen, denn welche Dicke die anisotrope Platte auch haben möge, immer werden eine oder mehrere Farben einen Gangunterschied von 1, 2, 3, n (n eine ganze Zahl) Wellenlängen erhalten, d. h. sie werden vom Analysator ausgelöscht, eine oder mehrere Farben werden aus dem weissen Licht ausfallen, das weisse Licht geht somit in farbiges Licht über. Sehr dünne Platten sind zwischen gekreuzten Nicols grau, bei etwas grösserer Dicke werden sie weiss, sodann gelb u. s. w. Man hat diese Farben classificirt, und spricht von Farben erster, zweiter, dritter und höherer Ordnung. Die wichtigsten Farben sind: Erste Ordnung (wenig lebhafte Farben): Grau, Weiss, Gelb, Orange, Roth. Zweite Ordnung (Grün tritt dem Blau gegenüber zurück): Violett, Blau, (Grün), Gelb, Orange, Roth. Dritte Ordnung (Grün sehr kräftig): Violett, Blau, Grün, Gelb, Roth.

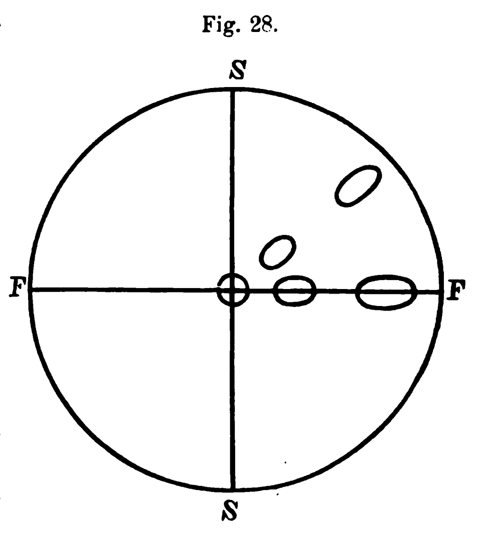
Schliesslich entsteht in sehr dicken Platten das »Weiss höherer Ordnung«, indem hier am Ende von jeder Farbe ein Theil durch Interferenz verschwindet, also der Grund des Farbigseins des Lichtes aufhört zu bestehen. Dieses Weiss tritt übrigens nicht unvermittelt auf, denn schon in der vierten und fünften Ordnung fangen die Farben zu erblassen an. Die Folge der Farben lässt sich leicht und schön beobachten, wenn man ein nicht zu grosses, klares Quarzkörnchen aus gewöhnlichem Quarzsand mit einem nicht zu kräftigen Objectiv zwischen gekreuzten Nicols betrachtet. Am Rande findet man einen grauen Saum, mehr nach innen, wo die Dicke grösser ist, Weiss, sodann Gelb, Orange, Roth, Violett, Blau u. s. w. Die oben beschriebenen Erscheinungen gewahren wir auch dann, wenn die Platten der optischen Achse nicht parallel gehen. Je grösser der Winkel zwischen Achse und Platte jedoch wird, um so mehr nähert sich die Ellipse einem Kreis. Sobald dieser Grenzfall erreicht ist, durchsetzt das Licht die Platte in der Richtung der optischen Achse; die Platte verhält sich ganz wie eine isotrope und bleibt zwischen gekreuzten Nicols dunkel.

Der Sachverhalt ist weniger einfach, wenn wir convergentes, polarisirtes Licht benutzen. Zu diesem Zweck schalten wir die Condensorlinse ein und nehmen das Ocular ab.[1] Fangen wir wieder mit einer Platte an, deren Ebenen der optischen Achse parallel gehen und deren Achse einem der beiden Kreuzdrähte parallel ist; für die Mitte der Platte gilt dasselbe wie für die ganze Platte im parallelen, polarisirten Lichte, da die Strahlen die Platte hier ebenfalls senkrecht durchsetzen. Auch die nächste Umgebung der beiden Kreuzdrähte ist dunkel, da die Strahlen, welche in der Nähe dieser Drähte austreten, ihren sagittalen Charakter haben beibehalten können. Man beobachtet also ein (sehr verwaschenes) dunkles Kreuz. Wenn wir den Tisch drehen, so wird die Mitte des Feldes hell (vergl. wieder die eben beschriebenen Erscheinungen im parallelen Lichte), auch die dunklen Balken verschwinden, das Kreuz scheint sich also zu öffnen. Die ganze Erscheinung ist aber wenig deutlich, und hat man wenige Gefahr, sie mit einem meistens sehr deutlichen, sich aber ebenfalls öffnenden Kreuze der optisch zweiachsigen Medien zu verwechseln, welches, wie unten des Näheren erörtert werden wird, jedoch aus ganz anderen Ursachen entsteht. Als gutes Beispiel dürfte wieder die Harnstoffsäule gelten.

Ein sich nicht öffnendes Kreuz gelangt bei den einachsigen Platten zur Beobachtung, wenn die Achse senkrecht zur Platte steht. Die Mitte verhält sich selbstverständlich wieder genau so, wie es die ganze Platte im parallelen Lichte thun würde, d. h. sie bleibt in jeder Lage dunkel. Zwei schwarze Balken gehen von der Mitte aus, von denen der eine sagittal, der andere frontal verläuft (Dunkelheit eine Folge der Schwingungsrichtung). Die zwischen den Balken liegenden Quadranten zeigen dagegen farbige Ringe. Bei der Erklärung werden wir wieder mit dem monochromatischen und zwar mit dem gelben Natrium-Lichte anfangen. In Figur 28, Seite 544 bedeuten SS und FF die sagittalen und die frontalen Kreuzdrähte, die Punkte die Stellen, wo im Felde einige der (convergenten) Strahlen austreten; die zugehörigen Ellipsen, welche eigentlich nicht in der Ebene der Zeichnung liegen sollten, geben eine Vorstellung von der Lage der Durchschnittsellipse an den verschiedenen Austrittsstellen der Strahlen. Nach der Mitte des Feldes gehen die Ellipsen allmählich in den Kreis über, bis dieser Grenzfall in der Mitte selbst thatsächlich erreicht wird.

[1]) Es gelangt hier das kräftigste Objectiv zur Verwendung. Vergleiche den Abschnitt über convergent polarisirtes Licht S. 557.

Fig. 28.



Die frontalen Achsen der Ellipsen, welche längs dem sagittalen Kreuzdraht liegen, besitzen eine horizontale Lage, die sagittalen Achsen jener Ellipsen liegen zwar in der sagittalen Ebene, sind jedoch nicht horizontal. Da die beiden Achsen jener Ellipsen aber entweder in der sagittalen oder in der frontalen Ebene liegen, so werden die Schwingungen aller hinzu gehörenden Strahlen vom Analysator ausgelöscht werden; mutatis mutandis gilt dasselbe von den dem frontalen Kreuzdraht entlang austretenden Strahlen. Die Erscheinung des dunklen Kreuzes ist somit erklärt.

Einen ganz anderen Fall finden wir bei den Strahlen in den Quadranten; die sagittalen Schwingungen des Polarisators werden in zwei neue Schwingungsrichtungen zerlegt, welche den Ellipsenachsen parallel gehen; in den diesen Strahlen zugehörigen Punkten haben wir es also mit zwei Strahlen zu thun, von denen der eine dem anderen um so mehr voran eilt, je mehr die Ellipse von der Kreisform abweicht, d. h. je mehr der Austrittspunkt vom Centrum des Gesichtsfeldes entfernt ist, je schräger die Platte durchsetzt wird, also je länger der in der Platte zurückgelegte Weg ist. In einer gewissen Entfernung vom Centrum werden wir also eine Stelle finden, wo für gelbes Licht der eine Strahl dem anderen eine ganze Wellenlänge vorangeeilt ist, es wird hier also Dunkelheit auftreten, und zwar nicht nur an jener Stelle, sondern auch an allen den anderen, welche gleich weit vom Centrum entfernt sind. Wir werden also einen dunklen Ring beobachten (Dunkelheit eine Folge des Gangunterschieds). Etwas weiter vom Centrum, wo der Gangunterschied zwei Wellenlängen beträgt, finden wir einen zweiten Ring u. s. w. Für rothes Licht, dessen Wellen eine grössere Länge besitzen, gilt dasselbe, nur sind die Ringe auch grösser; für blaues Licht wieder dasselbe, nur sind hier der Wellenlänge dieses Lichtes gemäss die Ringe enger, als es beim gelben Lichte der Fall

war. Selbstverständlich werden wir also im weissen Lichte farbige Ringe beobachten, deren Farben, vom Centrum aus gerechnet, wieder genau so auf einander folgen, wie es in der oben erwähnten Farbenscala der Fall war. Es ist ohnehin leicht erklärlich, dass die Reihenfolge der Farben hier und dort dieselbe sein muss, denn um so weiter die Austrittspunkte vom Centrum entfernt sind, um so dicker ist gleichsam die von ihnen durchsetzte Platte; genau dieselbe Erscheinung würden wir also beobachten, wenn eine Platte, welche vom Centrum ab nach der Peripherie hin gleichmässig dicker würde, von parallelem polarisirtem Lichte durchsetzt würde.

Wenn die optische Achse nicht genau senkrecht zur Platte steht, so liegt der Mittelpunkt des schwarzen Kreuzes auch nicht genau in der Mitte des Gesichtsfeldes, sondern mehr oder weniger excentrisch. Wenn wir den Tisch drehen, so beschreibt der Mittelpunkt des Kreuzes einen Kreis um das Centrum des Gesichtsfeldes. Die Balken des Kreuzes bleiben während dieser Drehung den beiden Kreuzdrähten parallel. Bei noch schrägerer Lage der optischen Achse befindet sich der Kreuzmittelpunkt ausserhalb des Gesichtsfeldes und man gewahrt bei der Tischdrehung nur den sagittalen und den frontalen Balken, welche mit einander abwechselnd das Feld durchstreifen. Ein gutes Beispiel der beschriebenen Erscheinungen liefern die auf dem Objectträger entstandenen Krystalle des Natriumnitrats.

Wir werden das Studium der Erscheinungen, welche bei den optisch zweiachsigen Medien auftreten, wieder mit dem parallelen, polarisirten Lichte anfangen. Dazu wählen wir hier eine Platte, deren Ebene der Achsenebene parallel geht. Denken wir uns die Durchschnittsellipse construirt, so soll die Platte nach der Theorie bei einer vollständigen Tischdrehung in 4 Lagen dunkel, in den 4 dazwischen liegenden Lagen dagegen hell werden, genau wie unsere einachsige, der optischen Achse parallele Platte. Dies trifft im Allgemeinen auch in anderen Fällen zu; nur wenn eine optische Achse senkrecht zur Platte steht, die Durchschnittsfigur also ein Kreis wird, so findet die viermalige Auslöschung nicht statt, wie es ja aus dem Vorhergehenden begreiflich ist. Der Sachverhalt ist bei den zweiachsigen Medien doch noch in einer Hinsicht complicirter, als es bei den einachsigen Medien der Fall war. Es ist nämlich bei dieser senkrechten Lage der Achse die Platte nicht vollständig dunkel, doch weist dieselbe einen sehr eigenthümlichen Lichtschimmer auf. Die Ursache dieses Phänomens hat

man in der sogenannten conischen Refraction zu suchen, deren theoretische Erklärung in irgend einem ausführlicheren Lehrbuch der Physik nachzuschlagen ist. An dieser Stelle sei nur bemerkt, dass die conische Refraction bei den optisch einachsigen Medien nie auftritt, also unter Umständen ein brauchbares Merkmal der optisch zweiachsigen Medien darstellt. Das Phänomen ist nicht selten und lässt sich z. B. ausgezeichnet bei vielen Krystallen des Magnesiumsulfats beobachten.

Wenn die Achsenebene der Platte parallel liegt, so gewahren wir im convergenten, polarisirten Lichte dieselbe Erscheinung, die wir bei den optisch einachsigen Platten kennen gelernt haben, wenn deren einzige Achse der Plattenebene parallel lag; d. h. in dieser besonderen Lage sind die einachsigen und die zweiachsigen Platten einander ähnlich. Unter den vielen möglichen Lagen sind zwei ganz besonders hervorzuheben und zwar:

1. Diejenige Achse des Ellipsoids, welche den spitzen Winkel der optischen Achsen halbirt (die sogenannte spitze Bisectrix) steht senkrecht zur Platte.

2. Eine der beiden optischen Achsen steht senkrecht zu der Platte.

In dem ersteren Fall werden die Austrittspunkte der beiden optischen Achsen durch zwei schwarze Stellen im Gesichtsfelde markirt. Wenn wir die Verbindungslinie dieser Punkte entweder in eine sagittale oder in eine frontale Lage bringen, so erscheint ein Kreuz, das dem einachsigen Kreuz ziemlich ähnlich ist, nur besitzen die Balken eine verschiedene Breite, indem der Balken, der die beiden Achsenpunkte mit einander verbindet, schmaler ist als der senkrecht zu ihm gestellte. Der bedeutendste Unterschied gelangt aber erst zur Beobachtung, wenn wir den Tisch drehen. Das Kreuz öffnet sich und sobald die Achsenverbindungslinie einen Winkel von 45 Grad mit dem Drahtkreuz bildet, sind an die Stelle des Kreuzes zwei Hyperbeln getreten, deren Scheitel die Achsenpunkte bilden. Aehnlich wie bei den einachsigen Platten finden wir auch hier um den Austrittspunkt einer jeden optischen Achse ein System farbiger Ringe; die äusseren Ringe beider Systeme stossen zusammen und bilden eine 8, also eine Art Doppelring Dieser Doppelring wird wieder von einfachen, lemniscatähnlichen Ringen umgeben. Es lässt sich dieses Achsenbild sehr schön bei einem nicht zu dünnen Muscovit(Kaliglimmer)blättchen beobachten. Je dicker das Blättchen ist, um so näher drängen sich die Ringe auf einander.

In dem zweiten Fall, wenn also die eine der beiden optischen Achsen senkrecht zur Plattenebene steht, erhalten wir ein ganz abweichendes Bild. Die Mitte des Feldes ist selbstverständlich mehr oder weniger dunkel, durch die Mitte geht ein schwarzer Balken, der das ganze Feld halbirt; die Mitte des Feldes ist von concentrischen, farbigen Ringen umgeben. Wenn wir den Tisch drehen, so dreht sich der Balken immer im entgegengesetzten Sinne. Ein sehr gutes Beispiel liefern feine, frisch sublimirte Naphtalinblättchen und öfters auch Magnesiumsulfat.

Damit wir eine bessere Einsicht in die beiden Fälle erhalten, so verfahren wir noch folgender Weise: ein ziemlich dickes Muscovitblättchen wird mit einem Wassertropfen auf die Halbkugel[1]) aufgeklebt, und das Achsenbild, während das Blättchen horizontal liegt, beobachtet. Wir drehen den Mikroskoptisch, bis die Hyperbellage erreicht worden ist. Wenn wir nun mittelst der Halbkugel das Blättchen um die Normale der Achsenverbindungslinie drehen lassen, so gelingt es allmählich, einen der Austrittspunkte der optischen Achsen in die Mitte des Gesichtsfeldes zu bringen. Wird jetzt der Tisch gedreht, so gewahren wir auf's Neue den Balken, der sich in entgegengesetztem Sinne des Tisches dreht. Der Hauptvortheil ist jedoch, dass man alle Uebergangsfälle zur Darstellung bringen kann und damit einen Einblick in die sehr wechselnden Gestalten gewinnt, in welchen das Achsenbild der zweiachsigen Krystalle sich dem Auge des Beobachters darbietet. Eine sehr instructive Abänderung des Versuches erhalten wir, wenn wir aus dem Muscovit durch Spaltung Blättchen verschiedener Dicke herstellen und in derselben Weise untersuchen.

Die optisch einachsigen Krystalle.

Wir haben oben gefunden, dass die Bezugsoberfläche der optisch einachsigen Krystalle ein Rotationsellipsoid bildet. Weiter haben wir gefunden, dass der Lichtstrahl innerhalb der einachsigen Medien immer in zwei Strahlen zerfällt, deren Schwingungen senkrecht auf einander stehen; diese Regel erleidet nur eine einzige Ausnahme, wenn nämlich der Lichtstrahl sich der optischen Achse parallel fortpflanzt. In diesem letzteren Falle verhält sich der Strahl genau so, als ob das Medium,

---

[1]) Vergl. unten den diesbezüglichen Abschnitt S. 560.

in dem er schwingt, isotrop wäre. In allen übrigen Fällen haben wir die Schwingungsrichtung sowie die Geschwindigkeit finden gelernt, indem wir die zum Strahl gehörige Durchschnittsellipse aufgesucht haben. Aus den Achsen jener Ellipse erhielten wir nunmehr die Schwingungsrichtungen, während die Achsenlängen uns die Grösse der Geschwindigkeit jeder der beiden Schwingungsrichtungen gaben. Die eine jener beiden Ellipsenachsen steht immer senkrecht zur optischen Achse und ist dem Radius des Aequatorialkreises gleich; der eine der beiden Strahlen besitzt also immer dieselbe Geschwindigkeit. Er verhält sich daher wie ein Lichtstrahl in einem isotropen Medium und wird aus diesem Grunde der ordentliche Strahl genannt. Die Geschwindigkeit des anderen Strahls ist nicht constant und vom Winkel abhängig den der zugehörige Strahl mit der optischen Achse bildet. Er wird, da er also dem gewöhnlichen Brechungsgesetz nicht gehorcht, der ausserordentliche Strahl genannt.

Wie schon gesagt, können wir uns das Rotationsellipsoid entstanden denken aus der Rotation einer Ellipse um eine ihrer beiden Achsen. Die Rotation kann entweder um die kleinere Achse oder um die grössere Achse der Ellipse statthaben. Im ersteren Fall wird das Ellipsoid der optisch positiven, im letzteren Fall dasjenige der optisch negativen Krystalle gebildet. Das positive Ellipsoid ist also gleichsam zusammengedrückt, das negative dagegen ausgedehnt. Bei den positiven Krystallen ist also die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des ordentlichen Strahls die grössere, bei den negativen Krystallen finden wir das umgekehrte Verhältniss.

Die Lage des Ellipsoids in den einachsigen, das heisst zu den tetragonalen und hexagonalen Systemen gehörigen Krystallen, ist nun eine derartige, dass die optische Achse immer der krystallographischen Hauptachse parallel geht. Da nun die mikroskopischen Nadeln und Säulen fast immer nach dieser Hauptachse ausgedehnt sind, die Nadelachse mithin mit der Rotationsachse zusammenfällt, so gelingt es fast immer schon an den Nadeln dieser beiden Systeme das optische Zeichen zu bestimmen.

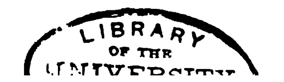
Dazu braucht man nur sowohl Gypsplatte [1]) wie Nadel in die Lage 45 Grad zu bringen. Wenn die Nadel ursprünglich das Grau erster Ordnung zeigte und diese Farbe, nachdem die Gypsplatte eingeschaltet

---

[1]) Vergl. den Abschnitt: Gypsplatte S. 558.

ist, in blau übergeht, so ist die Farbe der Gypsplatte (roth erster Ordnung) gestiegen, sogenannte Additionsfarbe, die Schwingungsrichtung der grösseren Fortpflanzungsgeschwindigkeit in der Nadel und in der Gypsplatte liegen einander somit parallel, das heisst die Nadelachse gibt die Richtung derjenigen Schwingungsrichtung an, die sich mit der grössten Geschwindigkeit fortpflanzt. Da aber die Nadelachse fast immer mit der krystallographischen Hauptachse zusammenfällt, also auch mit der Rotationsachse des Ellipsoids, so besitzt das Ellipsoid einen optisch-negativen Charakter. Hätte die Nadel in der oben angegebenen Lage eine gelbe Farbe aufgewiesen, wäre die Farbe der Gypsplatte also niedriger geworden (sogenannte Subtractionsfarbe), so hätten wir es wahrscheinlich mit einer optisch positiven Substanz zu thun gehabt.

Das Ellipsoid der optisch einachsigen Krystalle ist ein Rotationsellipsoid, somit ist jede durch die Rotationsachse gelegte Ebene eine Symmetrieebene des Ellipsoids; wenn wir nun die Nadel um ihre Achse rotiren lassen, so werden die Farben vielleicht steigen, falls die Lichtstrahlen einen längeren Weg in der Nadel zurückzulegen haben, es ist aber gleichgültig ob die Nadel in der einen oder in der entgegengesetzten Richtung gedreht wird, die Farben sind immer dieselben, wenn nur der Rotationswinkel derselbe ist. Diese Eigenschaft bildet einen wichtigen Unterschied den optisch zweiachsigen Nadeln gegenüber. (Näheres ist bei der Halbkugel nachzuschlagen S. 560). An derselben Stelle ist eine Methode zur Untersuchung ganz dünner, pinakoidaler Plättchen angegeben. Sind diese pinakoidalen Plättchen nicht zu dünn und besitzen sie eine genügende Ausdehnung, so werden sie mit Vortheil im convergenten Lichte untersucht, da dieselben immer ein Achsenbild zeigen. Wie wir es oben gesehen haben, besteht das Bild aus einem schwarzen Kreuz, dessen Mittelpunkt von einer grösseren oder geringeren Anzahl farbiger Ringe umgeben ist. Die Zahl jener Ringe wächst mit der Dicke der Platte und mit der Intensität der Doppelbrechung der verwendeten Substanz. Bei sehr dünnen oder sehr schwach doppelbrechenden Platten können die Ringe gänzlich fehlen. Das Gesichtsfeld wird aber von dem Kreuze jedenfalls in vier Quadranten getheilt. Denken wir uns einen Strahl, der zum Beispiel im ersten Quadranten austritt, so befindet sich die eine (tangentielle) Achse der Durchschnittsellipse in horizontaler Lage, und steht senkrecht zur optischen Achse. Die andere (radiale) Achse besitzt dagegen eine mehr oder weniger geneigte Lage, je nachdem der zugehörige Strahl einen grösseren oder kleineren



Winkel mit der optischen Achse bildet. Die tangentielle Achse entspricht dem ordentlichen Strahl, ist somit in allen Ellipsen gleich gross; die radiale dagegen entspricht dem ausserordentlichen Strahl und ihre Länge ist um so mehr von derjenigen der eben genannten tangentialen Achse verschieden, je excentrischer der betreffende Strahl austritt. Wie wir gesehen haben, ist bei den optisch positiven Krystallen die Geschwindigkeit des ausserordentlichen Strahls die kleinere, es sind dies also die radialen Achsen. Wenn wir daher die Gypsplatte[1]) in die Lage 45 Grad bringen, so werden im ersten Quadranten Subtractionsfarben zum Vorschein kommen, dasselbe ist im dritten Quadranten der Fall; im zweiten und vierten Quadranten finden wir dagegen Additionsfarben. Bei den optisch negativen Krystallen finden wir das entgegengesetzte Verhalten. Ein schönes Beispiel liefert das Bromoform (vergleiche S. 574), wo in dünnen Platten der erste und dritte Quadrant blau (Additionsfarbe), der zweite und vierte Quadrant dagegen gelb erscheinen (Subtractionsfarbe). Falls die Platten dicker sind und Ringe auftreten, hat man nur auf die Farben hart am Centrum des Kreuzes zu achten.

Wenn die Lage des Kreuzes eine excentrische ist, so bleibt die Methode dieselbe, so lange nur der Kreuzmittelpunkt im Felde sichtbar bleibt; so bald aber nur ein einziger Kreuzbalken zugleich im Felde zur Beobachtung gelangt, wird die Sache etwas schwieriger. Wenn wir jedoch den Tisch drehen, so gelingt es bald die Lage des unsichtbaren Kreuzmittelpunkts aufzufinden; sodann ist aber bekannt, welcher Quadrant sich jedesmal im Gesichtsfelde befindet; aus der Farbe des Feldes lässt sich somit das optische Zeichen leicht bestimmen.

Die optisch zweiachsigen Krystalle.

Wie oben gesagt, besitzen die optisch zweiachsigen Medien ein dreiachsiges Geschwindigkeitsellipsoid. Die krystallographischen Symmetrieebenen sind immer auch Symmetrieebenen des Ellipsoids, daher seine Lage mehr oder weniger von jenen krystallographischen Symmetrieebenen bestimmt wird. Am meisten ist solches im rhombischen System der Fall, dessen drei Symmetrieebenen die Lage des Ellipsoids im Krystall fast vollständig bestimmen; in geringem Maasse bei dem

[1]) Vergl. den Abschnitt über die Gypsplatte S. 558.

monoklinen System, weil hier nur eine einzige Symmetrieebene vorhanden ist, während schliesslich im triklinen System gar kein Zusammenhang zwischen der Lage des Ellipsoids und der Krystallbegrenzung existirt.

In dem rhombischen System sind, wie eben bemerkt worden ist, die krystallographischen Symmetrieebenen ebenfalls optische Symmetrieebenen. Also besteht ein ganz bestimmter Zusammenhang zwischen der Lage des Ellipsoids und der Krystallbegrenzung, und zwar besitzen die Ellipsoide für alle verschiedenen Farben die nämlichen Symmetrieebenen. Damit ist jedoch nicht behauptet, dass die verschiedenen Ellipsoide gegenseitig congruent sind; das Gegentheil ist wahr. Die Lage der Kreisschnitte ist somit in den verschiedenen Ellipsoiden eine verschiedene, folglich ist der Winkel der optischen Achsen nicht für alle Farben derselbe (sogenannte Dispersion der optischen Achsen). Diese Art der Dispersion lässt sich nicht selten wahrnehmen, indem in der Interferenzfigur die Scheitel der Hyperbeln mehr oder weniger farbig erscheinen; wo die Achsen für Roth zum Austritt gelangen, fehlt das Roth und weist das Schwarz der Hyperbelscheitel einen Stich in's Bläuliche auf, dort aber, wo die Achsen für Blau austreten, fehlt das Blau, die Farbe ist an jener Stelle röthlich oder bräunlich. Wenn der Achsenwinkel für rothe Strahlen also grösser ist als derjenige für blaue, so sind die Hyperbelscheitel an der convexen Seite von einem röthlichen oder bräunlichen Saum umgeben, die concave Seite besitzt dagegen eine bläuliche Farbe. Ist der Achsenwinkel für rothe Strahlen der kleinere, so verhält sich die Sache umgekehrt. In der Kreuzlage lässt sich die Erscheinung nicht beobachten, da die Arme des Kreuzes die Durchschnittslinien der Symmetrieebenen darstellen und letztere für alle Farben dieselben sind.

Weil in dem rhombischen System ein inniger Zusammenhang zwischen der Krystallbegrenzung und der Lage des Ellipsoids existirt, so wird ein derartiger Zusammenhang ebenfalls zwischen den Umrissen des Krystalls und den Auslöschungsrichtungen (Schwingungsrichtungen) bestehen; man drückt diesen Zusammenhang in der Weise aus, dass man sagt: die Krystalle des rhombischen Systems löschen gerade aus. Die Auslöschungsrichtungen gehen also entweder einer Seite parallel oder stehen zu einer solchen senkrecht oder sie halbiren einen Winkel. Dagegen fallen sie nur ausnahmsweise mit einer Diagonale zusammen, da geometrische Rhomben unter dem Mikroskop nicht

eben häufig sind, indem die Länge der Seiten meistens mehr oder weniger verschieden ist, also Parallelogramme entstanden sind und in diesen Figuren die Diagonalen die Winkel bekanntlich nicht halbiren.

Die rhombischen Nadeln werden nach dem oben gesagten also meistens in der frontalen und in der sagittalen Lage auslöschen. Ein eigenthümlicher Unterschied den einachsigen Nadeln gegenüber tritt jedoch auf, wenn die Nadelachse mit der mittleren Ellipsenachse zusammenfällt; liegt jetzt die längere Achse horizontal, so ist die Nadel anscheinend optisch positiv, in dem entgegengesetzten Fall aber anscheinend negativ. Findet man die Nadeln irgend einer Substanz also bald positiv, bald negativ, so ist diese Beobachtung ein ziemlich sicherer Beweis für ihre Zweiachsigkeit. Ausserdem hat man den einachsigen Nadeln gegenüber ein noch besseres Merkmal in der asymmetrischen Farbenänderung, wenn die Nadeln um ihre Achse rotirt werden. Da wir es hier nämlich nicht mit einem Rotationsellipsoid zu thun haben, so ist es nicht gleichgültig, ob wir die Nadel in der einen oder in der entgegengesetzten Richtung rotiren lassen. (Näheres ist bei der Halbkugel nachzuschlagen S. 560). Bisweilen lässt sich die Gypsplatte hierbei vortheilhaft verwenden. Den monoklinen Nadeln gegenüber soll die rhombische Nadel in der Lage 0° oder 90° während einer Rotation ihre gerade Auslöschung beibehalten.

Bei den monoklinen Nadeln ist der Verband zwischen der Lage des Ellipsoids einerseits und der geometrischen Gestalt andererseits nur ganz schwach und kommt auch unter dem Mikroskop häufig nicht zum Ausdruck. Nur fällt immer eine der drei optischen Symmetrieebenen mit der einzigen krystallographischen Symmetrieebene zusammen. Die Normale zur krystallographischen Symmetrieebene ist also zugleich eine der drei Achsen des Ellipsoids; diese letztere Achse ist also für alle Farben (so viel die Richtung anbetrifft) dieselbe. Dagegen sind die Achsen, welche in der krystallographischen Symmetrieebene gelegen sind, nicht für die verschiedenen Farben dieselben, ihre Richtung ist verschieden, sie sind gegen einander dispergirt (Dispersion der Ellipsoidsachsen). Auch diese Art Dispersion gelangt unter dem Mikroskop bisweilen zur Beobachtung, denn, weil die Auslöschungsrichtungen für die verschiedenen Farben nicht zusammenfallen findet in keiner Lage vollständige Auslöschung statt. Man hat sich aber zu hüten, diesen Fall nicht mit demjenigen zu verwechseln, bei welchem eine optische Achse senkrecht zur Platte austritt, indem auch hier die Platte (der sogenannten conischen

Refraction zufolge) nie vollständig dunkel wird. Der Austritt einer optischen Achse verräth sich aber immer leicht im convergenten polarisirten Lichte.

Die monoklinen Krystalle löschen unter dem Mikroskop nur dann gerade aus, wenn ihre Symmetrieebene vertical steht, in allen anderen Fällen ist die Auslöschung eine schiefe, das heisst ein bestimmter Zusammenhang zwischen der Krystallbegrenzung und der Auslöschung fehlt. Es gibt aber Fälle, wo diese schiefe Auslöschung sich nicht constatiren lässt, weil die zu diesem Zweck erforderlichen Vergleichslinien fehlen. In solchen Fällen ist der Krystall anscheinend rhombisch. Ein Beispiel dieser Art liefern die monoklinen Nadeln, deren Nadelachse mit der Normalen zur monoklinen Symmetrieebene zusammenfällt; die Nadelachse ist in diesem Fall eine der Achsen des Ellipsoids, folglich löscht die Nadel, gerade wie die rhombischen Nadeln, in frontaler, sowie in sagittaler Lage vollständig aus. Bei der Untersuchung rhombischer und monokliner Nadeln hat man sich also immer nach andern Krystallformen umzusehen, das heisst, man soll versuchen, die Substanz auch in mehr oder weniger plattenförmigen Gebilden auskrystallisiren zu lassen. Die Interferenzfigur der monoklinen Medien ist in der mikroskopischen Praxis fast nie von derjenigen der rhombischen zu unterscheiden.

Das trikline System besitzt gar keine krystallographische Symmetrieebene; von einem Zusammenhang der Lage des Ellipsoids mit der Krystallbegrenzung kann also nicht die Rede sein; ausserdem decken sich die Symmetrieebenen der Ellipsoide für die verschiedenen Farben gar nicht; sämmtliche Elasticitätsachsen sind also dispergirt. Von einer geraden Auslöschung im eigentlichen Sinne kann eben so wenig die Rede sein, wenn auch immerhin der Fall sich ereignen kann, dass entweder der betreffende Krystall zufällig gerade auszulöschen scheint oder aber die Abweichung von der geraden Auslöschung eine so geringe ist, dass sie sich unter dem Mikroskop nicht feststellen lässt; ein Mikroskop ist eben kein Präcisionsinstrument.

Die Bestimmung des optischen Zeichens der optisch zweiachsigen Medien ist ein Leichtes, wenn man nur über eine Platte mit Austritt beider Achsen zu verfügen hat Die Untersuchung wird am bequemsten, wenn die Halbirungslinie der optischen Achsen senkrecht zur Platte steht; auch weniger ideale Fälle sind aber mit einiger Geschicklichkeit noch recht häufig mit Erfolg zu verwenden. Die Wahl der

Bezeichnungen positiv und negativ steht in völligem Einklang mit der bei den einachsigen Medien üblichen. Wir denken uns zu diesem Zweck den Krystall in der Hyperbellage (45 Grad) und erinnern uns, dass die mittlere Achse des Ellipsoids immer senkrecht zur Achsenebene (Ebene durch die optischen Achsen) steht; wir denken uns des weiteren, dass der Achsenwinkel sich 0 Grad nähert. Das Medium nähert sich somit einem einachsigen, das dreiachsige Ellipsoid einem Rotationsellipsoid, welches letztere entweder zusammengedrückt oder ausgedehnt ist. Im ersteren Falle (einachsig positiv) ist die Verticalachse (Rotationsachse) die kleinst mögliche Achse des betreffenden Ellipsoids. In dem dreiachsigen Ellipsoid, das sich diesem Grenzfall nähert, ist somit die mittlere Achse, welche senkrecht zur Achsenverbindungslinie steht, kleiner als die Achse, welche die beiden Hyperbelscheitel mit einander verbindet. Wenn also in der Hyperbellage die Richtung der grösseren Geschwindigkeit in der Verbindungslinie der beiden Hyperbelscheitel liegt, so ist der betreffende Krystall positiv, im entgegengesetzten Fall aber negativ. Ein Beispiel eines zweiachsigen, optisch positiven Krystalls liefert die Borsäure (S. 579).

Wir werden diese kurze Besprechung der optischen Eigenschaften beschliessen mit einigen Bemerkungen über die Systembestimmung unter dem Mikroskop und zwar immer nur in Bezug auf die Praxis. Denn nichts ist leichter gegeben als eine stattliche Reihe von Methoden, aber nichts auch enttäuschender, als wenn diese eine nach der andern fehlschlagen. Und doch ist letzteres bei vielen allbekannten Methoden der Fall, wenigstens wenn sie von nicht sehr geübten Mikroskopikern verwendet werden sollen.

Isotropie finden wir im regulären System, sowie auch bei den pinakoidalen Platten des tetragonalen und des hexagonalen Systems; schliesslich bisweilen noch anscheinend in den drei übrigen Systemen, sobald eine optische Achse die Platte senkrecht durchsetzt; Verwechslung ist jedoch kaum möglich, da im convergenten Lichte immer ein deutliches Achsenbild auftritt. Ausserdem ist ein solcher Krystall nie ganz dunkel, sondern er besitzt der sogenannten conischen Refraction zufolge fast immer einen eigenthümlichen Schimmer (Beispiel Magnesiumsulfat). Sodann findet sich noch scheinbare Isotropie, falls die Platte zu dünn ist; das Schwarzgrau der ersten Ordnung ist in diesem Fall öfters kaum von dem Schwarz der isotropen Krystalle zu unterscheiden.

Jetzt ist der Gebrauch der Gypsplatte indicirt, indem das Auge eine geringe Farbenänderung sehr leicht bemerkt.

Die Isotropie der regulären Krystalle verschwindet nicht im convergenten Lichte und bleibt auch bei der Benutzung der Halbkugel bestehen. Anders verhält sich die Sache bei den pinakoidalen Platten der optisch einachsigen Krystalle: sie zeigen im convergenten Lichte das Achsenkreuz mit oder ohne Ringe und sobald mittelst der Halbkugel ihre Lage eine nicht horizontale wird, treten Farben auf. Die Empfindlichkeit des letzteren Versuchs kann wieder mit der Gypsplatte erhöht werden. Die Gestalt der Krystalle liefert für gewöhnlich recht wenige Anhaltspunkte, indem zum Beispiel ein Sechseck sowohl im regulären System (Wachsthumsform des Oktaëders), als im tetragonalen (Prisma mit Pyramide geschlossen), im hexagonalen (pinakoidale Platte) und im rhombischen System (Pyramide mit Pinakoid) u. s. w. auftreten kann. Nur bei den pinakoidalen Platten der einachsigen Krystalle ist die Begrenzung in soweit nicht ohne Bedeutung, als im tetragonalen System meistens Quadrate, im hexagonalen dagegen meistens Sechsecke vorkommen. Dieser Umstand ist um so wichtiger, als zwischen den beiden genannten Systemen in optischer Hinsicht nicht einmal ein theoretischer Unterschied besteht, wie solches bei allen den übrigen Systemen wohl der Fall ist.

Die zweiachsigen Krystalle sind fast immer mittelst ihres Achsenbildes von den einachsigen zu trennen. Nur wo man kein Achsenbild erhalten kann, verhält sich die Sache schwieriger; die bekannten »Nadeln« liefern ein unliebsames Beispiel. Am Leichtesten wird man die rhombische Nadel mit einer einachsigen verwechseln, man hat aber in's Auge zu fassen, dass, wenn einige Nadeln anscheinend positiv, andere negativ sind, die Substanz wahrscheinlich zum rhombischen System gehört; die Nadelachse ist dann die mittlere Achse des Ellipsoids. Wenn also die kleinste Achse zufällig eine horizontale Lage besitzt, so ist der Krystall scheinbar negativ, liegt dagegen die grösste Achse horizontal, so ist die Nadel anscheinend positiv. Wenn wir weiter die Nadel auf der Halbkugel um ihre Achse drehen, so ist es bei den einachsigen Nadeln gleichgültig, ob wir die Rotation in dem einen oder in dem entgegengesetzten Sinn vornehmen, da ja das Ellipsoid ein Rotationskörper ist. Dieser Grund existirt nicht bei den optisch zweiachsigen Nadeln, wir erhalten also in dem einen oder anderen Fall mehr oder weniger verschiedene Farben. Nöthigenfalls ist die Gypsplatte wieder zu Hülfe zu nehmen. Die mono-

klinen und triklinen Nadeln besitzen meistens eine schiefe Auslöschung. Ist die Auslöschung aber zufällig eine gerade, so braucht man die Nadel nur um ihre Achse rotiren zu lassen, damit die schiefe Auslöschung zum Vorschein kommt.

Im Gegensatz zu den Nadeln der monoklinen und triklinen Systeme behalten die Nadeln der tetragonalen, hexagonalen und rhombischen Systeme ihre gerade Auslöschung bei, wenn man sie in horizontaler Lage um ihre Achse rotiren lässt.

Bei den monoklinen Nadeln tritt ein schon erwähnter, verfänglicher Fall auf, sobald die Nadelachse mit der Normalen der krystallographischen Symmetrieebene sich deckt, indem hier Zusammenhang zwischen der Lage des Ellipsoids und der Nadelbegrenzung besteht, die Nadel somit unter allen Umständen gerade auslöscht. Das einzig mögliche ist in diesem Fall nach anders gebildeten Krystallen derselben Substanz zu suchen. Schliesslich seien hier noch ein Paar optische Erscheinungen erwähnt, welche zwar in der mikroskopischen Praxis ziemlich selten sind, eventuell aber räthselhaft scheinen dürften, wenn die Aufmerksamkeit nicht zuvor auf sie gelenkt würde. Es sind gemeint der Pleochroismus und eine gewisse Folge der Verzwillingung.

1. Pleochroismus. In anisotropen, farbigen Krystallen wird der eine Strahl häufig merklich kräftiger absorbirt als der andere. Daher ein Farbenwechsel (auch wenn der Analysator abgehoben ist), wenn man den Tisch dreht. Schon in der Einleitung ist ein Beispiel gegeben in den Eisensalmiakwürfeln. Sehr schön ist auch der Herapathit und die Krystalle aus einer Lösung von Benzochinon und Resorcin in Benzol. Auch Kupferacetat (siehe S. 578) ist schön pleochroitisch.

2. Superposition von Zwillingen. Ein ausgezeichnetes Beispiel liefert das Caffeïn. Die feinen Nadeln löschen in keiner Lage aus; bei sehr starker Vergrösserung oder auch bei mässiger, wenn es gelingt Nadeln mit verbreiterten Endungen aufzufinden, zeigt sich dass man es mit Zwillingen zu thun hat, deren Schwingungsrichtungen nicht parallel gehen. Wo sie an den dünnen Stellen der Nadeln einander zum Theil bedecken ist also in keiner Weise Dunkelheit zu erreichen. Es ist dies eine Folge der sogenannten elliptischen Polarisation. Der Fall lässt sich im Grossen leicht nachahmen, indem man zwei Glimmerblättchen in nicht paralleler Lage auf einander legt. Auch jetzt existirt keine Dunkelstellung.

Convergent polarisirtes Licht.

Wir werden hier zwei Fälle unterscheiden, je nachdem der Beobachter entweder über stärkere Objective zu verfügen hat oder nicht. In ersterem Falle verwenden wir das stärkste Objectiv und wählen behufs erster Orientirung ein nicht zu dünnes Muscovit (Glimmer)blättchen. Nachdem wir die Nicols gekreuzt und den Tubus richtig eingestellt haben, wird das Ocular entfernt. Das Gesichtsfeld ist sehr klein und wird von einem deutlichen Interferenzbildchen ganz ausgefüllt. Letzteres ist zumal dann sehr schön, wenn sich im Tisch eine Condensorlinse befindet. Beim Drehen des Tisches gewahrt man eine fortwährende Abwechslung von schwarzen Hyperbeln und Kreuzen, während die farbigen Ringe sich zwar bewegen, ihre Gestalt jedoch nicht ändern. Je dicker die Platte, um so zahlreicher sind die Ringe. Ein ähnliches Interferenzbild findet man beim salpetersauren Harnstoff (ebenfalls zweiachsig). Den Austritt nur einer einzigen optischen Achse zeigt zum Beispiel häufig Magnesiumsulfat. Unter den einachsigen Krystallen liefern gute Beispiele: feine Kalkspathsplitter und Krystalle des Natriumnitrats, bei welchem die optische Achse meistens einen excentrischen Austritt besitzt. Besonders interessant sind die Krystalle des Bromoforms mit genau centralem Achsenaustritt (S. 574).

Für den Fall, dass man nur schwache Objective besitzt (zum Beispiel Zeiss A, oder auch Hartnack 4) schlage man den folgenden Weg ein, wobei das Ocular nicht ausgeschaltet wird. Auf das Präparat wird ein grosses Deckgläschen gelegt, auf letzteres ein Tropfen Glycerin gebracht und mit einem Stäbchen schnell gerührt, so dass ein ganz feiner Schaum entsteht. Jetzt lege man ein kleines Deckgläschen auf und beobachte mit der genannten mässigen Vergrösserung zwischen gekreuzten Nicols die ganz kleinen, im Glycerin schwebenden Libellen, senke nun den Tubus um ein Geringes, und indem die Libellen an die Stelle des Objectivs bei dem vorigen Verfahren treten, erscheint in jeder Libelle, sobald sie über einem geeigneten Krystall schwebt, ein schönes Achsenbild, dessen optischer Charakter ganz gut zu untersuchen ist. In manchen Fällen ist es einfacher, wenn man den Schaum in Canadabalsam hervorruft und diese Substanz unmittelbar auf die zu untersuchenden Krystalle bringt.

Bemerkenswerth ist noch das Verhalten von sehr dünnen Platten optisch zweiachsiger Krystalle, woselbst es sich ereignen kann, dass

klinen und triklinen Nadeln besitzen meistens eine schiefe Auslöschung. Ist die Auslöschung aber zufällig eine gerade, so braucht man die Nadel nur um ihre Achse rotiren zu lassen, damit die schiefe Auslöschung zum Vorschein kommt.

Im Gegensatz zu den Nadeln der monoklinen und triklinen Systeme behalten die Nadeln der tetragonalen, hexagonalen und rhombischen Systeme ihre gerade Auslöschung bei, wenn man sie in horizontaler Lage um ihre Achse rotiren lässt.

Bei den monoklinen Nadeln tritt ein schon erwähnter, verfänglicher Fall auf, sobald die Nadelachse mit der Normalen der krystallographischen Symmetrieebene sich deckt, indem hier Zusammenhang zwischen der Lage des Ellipsoids und der Nadelbegrenzung besteht, die Nadel somit unter allen Umständen gerade auslöscht. Das einzig mögliche ist in diesem Fall nach anders gebildeten Krystallen derselben Substanz zu suchen. Schliesslich seien hier noch ein Paar optische Erscheinungen erwähnt, welche zwar in der mikroskopischen Praxis ziemlich selten sind, eventuell aber räthselhaft scheinen dürften, wenn die Aufmerksamkeit nicht zuvor auf sie gelenkt würde. Es sind gemeint der Pleochroismus und eine gewisse Folge der Verzwillingung.

1. Pleochroismus. In anisotropen, farbigen Krystallen wird der eine Strahl häufig merklich kräftiger absorbirt als der andere. Daher ein Farbenwechsel (auch wenn der Analysator abgehoben ist), wenn man den Tisch dreht. Schon in der Einleitung ist ein Beispiel gegeben in den Eisensalmiakwürfeln. Sehr schön ist auch der Herapathit und die Krystalle aus einer Lösung von Benzochinon und Resorcin in Benzol. Auch Kupferacetat (siehe S. 578) ist schön pleochroitisch.

2. Superposition von Zwillingen. Ein ausgezeichnetes Beispiel liefert das Caffeïn. Die feinen Nadeln löschen in keiner Lage aus; bei sehr starker Vergrösserung oder auch bei mässiger, wenn es gelingt Nadeln mit verbreiterten Endungen aufzufinden, zeigt sich dass man es mit Zwillingen zu thun hat, deren Schwingungsrichtungen nicht parallel gehen. Wo sie an den dünnen Stellen der Nadeln einander zum Theil bedecken ist also in keiner Weise Dunkelheit zu erreichen. Es ist dies eine Folge der sogenannten elliptischen Polarisation. Der Fall lässt sich im Grossen leicht nachahmen, indem man zwei Glimmerblättchen in nicht paralleler Lage auf einander legt. Auch jetzt existirt keine Dunkelstellung.

Convergent polarisirtes Licht.

Wir werden hier zwei Fälle unterscheiden, je nachdem der Beobachter entweder über stärkere Objective zu verfügen hat oder nicht. In ersterem Falle verwenden wir das stärkste Objectiv und wählen behufs erster Orientirung ein nicht zu dünnes Muscovit (Glimmer)blättchen. Nachdem wir die Nicols gekreuzt und den Tubus richtig eingestellt haben, wird das Ocular entfernt. Das Gesichtsfeld ist sehr klein und wird von einem deutlichen Interferenzbildchen ganz ausgefüllt. Letzteres ist zumal dann sehr schön, wenn sich im Tisch eine Condensorlinse befindet. Beim Drehen des Tisches gewahrt man eine fortwährende Abwechslung von schwarzen Hyperbeln und Kreuzen, während die farbigen Ringe sich zwar bewegen, ihre Gestalt jedoch nicht ändern. Je dicker die Platte, um so zahlreicher sind die Ringe. Ein ähnliches Interferenzbild findet man beim salpetersauren Harnstoff (ebenfalls zweiachsig). Den Austritt nur einer einzigen optischen Achse zeigt zum Beispiel häufig Magnesiumsulfat. Unter den einachsigen Krystallen liefern gute Beispiele: feine Kalkspathsplitter und Krystalle des Natriumnitrats, bei welchem die optische Achse meistens einen excentrischen Austritt besitzt. Besonders interessant sind die Krystalle des Bromoforms mit genau centralem Achsenaustritt (S. 574).

Für den Fall, dass man nur schwache Objective besitzt (zum Beispiel Zeiss A, oder auch Hartnack 4) schlage man den folgenden Weg ein, wobei das Ocular nicht ausgeschaltet wird. Auf das Präparat wird ein grosses Deckgläschen gelegt, auf letzteres ein Tropfen Glycerin gebracht und mit einem Stäbchen schnell gerührt, so dass ein ganz feiner Schaum entsteht. Jetzt lege man ein kleines Deckgläschen auf und beobachte mit der genannten mässigen Vergrösserung zwischen gekreuzten Nicols die ganz kleinen, im Glycerin schwebenden Libellen, senke nun den Tubus um ein Geringes, und indem die Libellen an die Stelle des Objectivs bei dem vorigen Verfahren treten, erscheint in jeder Libelle, sobald sie über einem geeigneten Krystall schwebt, ein schönes Achsenbild, dessen optischer Charakter ganz gut zu untersuchen ist. In manchen Fällen ist es einfacher, wenn man den Schaum in Canadabalsam hervorruft und diese Substanz unmittelbar auf die zu untersuchenden Krystalle bringt.

Bemerkenswerth ist noch das Verhalten von sehr dünnen Platten optisch zweiachsiger Krystalle, woselbst es sich ereignen kann, dass

sich die Hyperbeln in ein sich nicht öffnendes Kreuz umgewandelt haben. Die Ursache dieses Phänomens ist unschwer aufzufinden: in den normalen Fällen ist die Mitte des Feldes zwischen den zwei Hyperbelscheiteln farbig; bei allmählich abnehmender Dicke aber geht die Farbe anfangs in Grau erster Ordnung und schliesslich fast in Schwarz über; die Hyperbeln sind zu einem Kreuze verkittet. Es hat also den Anschein, als ob auch das zweiachsige Kreuz sich nicht öffnet und eben dadurch wird es dem einachsigen Kreuz täuschend ähnlich.

Die Gypsplatte.

Nach den bis jetzt beschriebenen Methoden ist es zwar möglich die Auslöschungsrichtungen in einer Krystallplatte zu bestimmen, und damit die Lage der Schwingungsrichtung, das heisst die Lage der beiden Achsen der Durchschnittsellipse zu finden, dagegen haben wir noch nicht zu bestimmen gelernt, welche von jenen beiden Schwingungsrichtungen die Richtung der grösseren, und welche die Richtung der kleineren Geschwindigkeit sei. Zur Lösung der letzteren Frage verwenden wir mit Vortheil die Gypsplatte. Das Princip derselben ergibt sich aus der folgenden Erwägung. Wenn zwei Krystallplatten derart superponirt werden, dass deren Ellipsenachsen einander parallel zu liegen kommen, so sind zwei Fälle zu unterscheiden:

a) Die Schwingungsrichtungen grösserer Geschwindigkeit in beiden Platten liegen einander parallel.

b) Die Schwingungsrichtungen grösserer Geschwindigkeit in beiden Platten stehen zu einander senkrecht.

Im ersteren Falle bilden die beiden Platten zusammen gewissermaassen eine einheitliche Platte von grösserer Dicke, die Interferenzfarben werden somit steigen; im letzteren Falle dagegen wird der Strahl der in der unteren Platte vorgeeilt ist, in der oberen Platte zurückbleiben, die beiden Platten wirken einander entgegen, sie bilden in optischem Sinne gleichsam eine einheitliche Platte von geringerer Dicke als eine aus den beiden Componenten zusammengesetzte Platte, die Interferenzfarben werden also fallen. Die Gypsplatte besteht nun im Wesentlichen aus einem Spaltblättchen dieses Minerals von einer solchen Dicke, dass die Platte zwischen gekreuzten Nicols das Roth erster Ordnung aufweist. Die Schwingungsrichtung grösserer Geschwindigkeit ist meistens durch einen Pfeil oder Strich angegeben, sie lässt sich übrigens, wie wir es bald

sehen werden, auch sonst immer leicht wieder auffinden. Die Platte wird in der Lage 45 Grad auf das Ocular aufgelegt und der Nicol aufgesetzt. Das Gesichtsfeld ist jetzt in seiner ganzen Ausdehnung roth. Wenn wir jetzt eine schwach doppelbrechende Platte, welche zwischen gekreuzten Nicols Grau erster Ordnung aufweist, unter das Mikroskop bringen, so ist dieselbe mit dem Felde gleichfarbig, sobald ihre Schwingungsrichtungen entweder frontal oder sagittal liegen. In der Lage 45 Grad ist dagegen ihre Farbe entweder Orange (Subtraction), wenn die Richtung der grösseren Geschwindigkeit der Platte zur Richtung der grösseren Geschwindigkeit der Gypsplatte senkrecht steht, die beiden Platten ihre Wirkung also mehr oder weniger aufheben; — oder die Farbe ist Blau (Addition), die längeren Achsen beider Platten liegen einander parallel, die beiden Platten unterstützen sich, die Farbe steigert sich.

Es ist besonders instructiv den Versuch mit den leicht herzustellenden Spaltblättchen des Muscovits vorzunehmen. Bei einigermaassen dickeren Blättchen wird die Subtractionsfarbe gelb, sodann weiss und grau und schliesslich, wenn das Muscovitblättchen eine solche Dicke erreicht hat, dass es an sich ebenfalls Roth erster Ordnung zeigen würde, so wird die Subtractionsfarbe schwarz: Gypsplatte und Glimmerblättchen heben sich in ihrer optischen Wirkung völlig auf. Bei noch grösserer Dicke des Muscovitblättchens treten von neuem Farben auf und zwar der Reihe nach Weiss, Gelb, Orange, Roth, Blau u. s. w. Eine Folge dessen ist, dass es bei sehr dicken oder auch sehr stark doppeltbrechenden Platten fraglich werden kann, ob wir es mit Subtractions- oder aber mit Additionsfarben zu thun haben. In derartigen Fällen wird deshalb die Gypsplatte vortheilhaft mit einer Muscovitplatte vertauscht, welche an sich zwischen gekreuzten Nicols das Grau erster Ordnung aufweist (sogenannte Viertelundulationsglimmerplatte). Die Wirkung ist übrigens derjenigen der Gypsplatte durchaus ähnlich: bei der letzteren wurde das Grau erster Ordnung der zu untersuchenden Platte von dem Roth erster Ordnung der Gypsplatte gleichsam subtrahirt; bei der Glimmerplatte können wir uns die Sache der Art denken, dass zum Beispiel von dem Grün dritter Ordnung der dicken, zu untersuchenden Platte das Grau der Glimmerplatte »subtrahirt« wird. Diese Darstellung, wenn auch willkürlich, ist in so weit unserer Denkart geläufig, weil in den beiden Fällen die kleinere Grösse von der grösseren subtrahirt wird.

In den Säulen des Harnstoffs steht die Richtung der grösseren Geschwindigkeit senkrecht zur Säulenachse (krystallographische Hauptachse): der Harnstoff ist somit optisch positiv. Mittelst dieser unschwer herzustellenden Krystalle ist es ein Leichtes in der Gypsplatte die Richtung der grösseren Geschwindigkeit aufzufinden, falls dieselbe nicht auf der Platte verzeichnet worden ist.

Wenn wir also im Stande sind mittelst der Gyps- beziehungsweise Glimmerplatte die Lage der grossen Geschwindigkeit in den einachsigen Säulen und Nadeln zu bestimmen, so sind wir dem zu Folge auch im Stande das optische Zeichen zu bestimmen. Schwieriger dagegen ist der Sachverhalt bei den optisch zweiachsigen Krystallen: die Frage lässt sich hier nur im convergenten polarisirten Lichte entscheiden. Wir wählen also einen Krystall, der im convergenten polarisirten Licht Austritt der beiden Achsen zeigt, bringen den Krystall in die Hyperbellage, und untersuchen ihn mittelst der Gypsplatte. Falls die Verbindungslinie der Achsenaustrittspunkte (Hyperbelscheitel) die Richtung der grösseren Geschwindigkeit ist, so ist der betreffende Krystall optisch positiv, in dem entgegengesetzten Falle aber negativ.

Auch bei den einachsigen Krystallen lässt sich im convergenten polarisirten Lichte die Gypsplatte vortheilhaft verwenden: wenn nämlich in den Quadranten des Interferenzkreuzes die Durchschnittsellipse mit der längeren Achse nach dem Centrum des Kreuzes hinweist, so ist die Platte optisch negativ. Diese Methode lässt sich noch bei einem bedeutend excentrischen Achsenaustritt bequem verwenden.

Die Halbkugel.

Schon vor Jahren habe ich die Bemerkung gemacht, dass ausser der gewöhnlichen Beobachtungsmethode im parallelen und convergenten polarisirten Lichte, auch die schiefe Beleuchtung im parallelen, polarisirten Lichte entschiedene Vortheile bietet, indem es damit zum Beispiel möglich ist optisch einachsige von optisch zweiachsigen Nadeln zu unterscheiden. Während zum Beispiel die tetragonalen, die hexagonalen, die rhombischen und einige monokline Nadeln in horizontaler Lage eine gerade Auslöschung aufweisen, ist dieses in anderen Lagen durchaus nicht bei allen Gruppen der Fall.

Es wäre also erwünscht, eine einfache Vorrichtung aufzufinden, die Nadeln aus ihrer horizontalen Lage zu bringen, ohne eine ruhige Be-

obachtung zu beeinträchtigen. Selbstverständlich hat die Vorrichtung sodann der Forderung zu genügen, dass die Nadel bei dieser Operation nicht aus der Mitte des Gesichtsfeldes rückt und immer den gleichen Abstand vom Objectiv innehält. Jenen Anforderungen entspricht eine gläserne Halbkugel, welche mit der convexen Ebene in der runden Oeffnung des Mikroskoptisches ruht, während die flache Ebene als Tisch für das Object gebraucht wird. Der Radius der Oeffnung in dem eigentlichen Mikroskoptisch beträgt etwa 9 *mm*, der Radius der Halbkugel etwa 15 *mm*. Die Halbkugel mag nun in jeder denkbaren Weise gedreht werden, der Mittelpunkt, also auch die Mitte unseres Hülfstisches, rückt nicht von der Stelle. Um den Hülfstisch in eine genau horizontale Lage zu bringen, braucht man nur den Mikroskoptubus zu senken, und das Objectiv ganz vorsichtig aufzudrücken. Die zu untersuchende Lösung lässt man auf einem ganz dünnen Deckgläschen auskrystallisiren und klebt selbiges mit etwas Oel oder Canadabalsam auf den Glastisch. Die zu beobachtende Nadel wird nun gehörig centrirt und zum Beispiel mit dem sagittalen Kreuzdraht zur Deckung gebracht. Die Nadel kann jetzt gedreht werden:

1) um ihre eigene Achse,
2) um die horizontale Normale zu ihrer eigenen Achse,
3) um beide Achsen nacheinander,
4) um die Verticale, indem man den eigentlichen Mikroskoptisch dreht.

Ein Paar praktische Verwendungen mögen hier folgen.

I. Unterscheidung isotroper und einachsig-pinakoidaler Plättchen.

Wie bekannt, tritt das Oktaëder bei auf einem Deckgläschen entstandenen Krystallisationen häufig in der Form regelmässiger Sechsecke auf und wird sodann einem pinakoidalen, hexagonalen Plättchen täuschend ähnlich. Convergent polarisirtes Licht gibt zwar Aufschluss, aber doch nur, wenn die Platten nicht allzu klein sind oder zu geringe Doppelbrechung aufweisen. Wenn wir die Platten aber auf die Halbkugel bringen, dieselbe neigen und den Mikroskoptisch drehen, so tritt sofort abwechselnd hell und dunkel auf — nur hat man sich wie immer vor auffallendem Lichte zu hüten, und dieses zum Beispiel mit der Hand abzuhalten. Auch die Gypsplatte kann in zweifelhaften Fällen gebraucht werden und ist immerhin dienlich zur Bestimmung des optischen Zeichens.

Wenn die Halbkugel um die Linie 135 Grad gedreht wird, so ist die Platte optisch positiv, falls die rothe Farbe der Gypsplatte in Orange, dagegen negativ, wenn sie in Blau übergeht.

II. Unterscheidung optisch ein- und zweiachsiger Nadeln.

Bei den üblichen Beobachtungsweisen löschen sehr viele Nadeln, häufig ganz verschiedener Krystallsysteme gerade aus; und zwar bei horizontaler Lage die tetragonalen, die hexagonalen, die rhombischen (wenn die Nadelachse, wie fast immer mit einer, krystallographischen Achse zusammenfällt) und auch die monoklinen Nadeln, falls deren Achse sich mit der Normalen zur krystallographischen Symmetrieebene deckt. Ausserdem noch in ganz besonderen Lagen die übrigen monoklinen und die triklinen Nadeln. Die gerade Auslöschung ohne Weiteres ist also kein sehr brauchbares Kriterium. Mit der Halbkugel lässt sich aber öfters eine Entscheidung herbeiführen.

Wir wollen erstens der Nadel eine Drehung um ihre eigene Achse geben, während welcher sie also ihre ursprünglich horizontale Lage beibehält. Wenn nun die Nadel ihre gerade Auslöschung beibehält, so gehört sie dem tetragonalen, dem hexagonalen oder dem rhombischen System an oder auch dem oben besonders erwähnten Fall des monoklinen Systems. Löscht sie dagegen schief aus, so ist ihr Charakter entweder monoklin oder triklin.

Schliesslich lässt sich die Halbkugel noch in der Weise verwenden, dass die Nadel in die Lage 45 Grad gebracht und sodann um ihre eigene Achse gedreht wird. Bei den optisch einachsigen Nadeln ist es gleichgültig, ob wir die Drehung in der einen oder in der anderen Richtung vornehmen, weil das Ellipsoid der optisch einachsigen Medien ein Rotationsellipsoid ist, die Rotation also keine bemerkbare Folgen mit sich bringt. Etwas anderes ist es bei den zweiachsigen Medien, indem hier bei irgend einer Rotation eine deutliche Aenderung der Lage eintritt; diese Thatsache hat zur Folge, dass zum Beispiel bei einer Rotation in dem einen Sinne die Farben sich steigern, bei einer in entgegengesetztem Sinne aber fallen, oder auch in dem einen sich in bedeutenderem Maasse ändern als in dem andern. Auch hier lässt sich bei Nadeln mit schwacher Doppelbrechung die Gypsplatte vortheilhaft verwenden.

Reguläres System.

Kaliumplatinchlorid.

Ein Tropfen einer nicht zu sehr verdünnten Chlorkaliumlösung wird mit einem Tropfen einer Platinchloridlösung vorsichtig in Verbindung gebracht. Das Präcipitat entsteht sofort; nach einiger Zeit gewahrt man sehr schön ausgebildete Oktaëder; bald schwimmen diese an der Oberfläche des Tropfens, und sind sodann leicht als solche zu erkennen, bald ruhen sie auf einer Ecke und zeigen das Bild scharf begrenzter Quadrate, ein jedes mit zwei Diagonalen, bald auch stützen sie sich auf eine Kante und bilden Rhomben mit einer einzigen Diagonale, schliesslich können sie auf einer ihrer Flächen aufliegen. Wenn sie in diesem Falle sehr dünn sind, so bilden sie entweder ein Dreieck oder ein Sechseck; sind sie dagegen isodiametrisch ausgebildet, so wird die Erscheinung einigermaassen complicirter. Die obere und die untere Fläche, zwei gegen einander um 60^{0} gedrehte, gleichseitige Dreiecke, fallen am ersten auf. Ihre Eckpunkte sind durch Kantenlinien gegenseitig verbunden; bei einiger Anstrengung gelingt es leicht, das Oktaëder zu erkennen.

Wir hatten es bis jetzt mit Krystallen zu thun, welche sich eines ruhigen Wachsthums erfreut hatten; bei anderen Individuen ist dies nicht der Fall gewesen, in wenigen Secunden waren diese Krystalle fertig ausgebildet. Dabei befanden sich die Eckpunkte in günstigeren Nahrungsverhältnissen als die Kanten, zu Folge dessen sie denn auch ein beträchtlicheres Wachsthum als diese aufweisen: es sind drei-, vier- oder auch sechsblätterige Rosetten entstanden. Wenn die Verhältnisse noch ungünstigere waren, so erhält man ein in noch höherem Grade abweichendes Bild, das Oktaëder hat sich fast nur in der Richtung der Eckpunkte entwickelt, und den entstandenen Körper kann man nicht besser vergleichen als mit einem Modell der krystallographischen Achsen des regulären Systems: drei zu einander senkrechte Stäbchen, ein sechsarmiges Kreuz. Die frei schwimmenden Individuen sind wieder am leichtesten zu deuten; liegen aber vier der Arme horizontal, so erscheint ein vierarmiges Kreuz. Die obengenannten Dreiecke und Sechsecke wachsen bei einer übereilten Krystallisation beziehungsweise zu drei- und sechsarmigen Rosetten aus. Wenn sich schliesslich das Wachsthum wieder verlangsamt hat, so enden die Arme öfters in mehr oder weniger deutlich ausgebildeten Oktaëdern.

Bei allem Formenreichthum haben die verschiedenen Gebilde jedoch die Isotropie gemein, das heisst sie bleiben zwischen gekreuzten Nicols in jeder Lage dunkel; selbstverständlich hat man auffallendes Licht mit der Hand abzuhalten. Der Brechungsindex ist sehr hoch, indem die Krystalle ihre Totalreflexion nicht einmal in Jodmethylen ganz verlieren.

Sehr ähnlich ist bekanntlich das Ammoniumplatinchlorid, das Rubidium- und das Cäsiumplatinchlorid. Die letzteren Verbindungen sind weniger löslich und treten somit in kleineren Krystallen auf. In noch höherem Maasse gilt dieses von der Thalliumverbindung. Diese Verbindung gibt ein gutes Beispiel der häufig irrthümlichen Bezeichnung »amorphes Pulver« oder »amorphes Präcipitat«. Wenn man nämlich eine ziemlich concentrirte Lösung eines Thalliumsalzes mit der Platinchloridlösung zusammenbringt, so entsteht anfangs ein überaus feines Präcipitat, dessen Formen dem Auge bei einer mässigen Vergrösserung völlig entgehen. Nach einigem Suchen findet man aber leicht ganz kleine Kreuze und ähnliche erkennbare Gebilde, welche um so zahlreicher und grösser werden mit je verdünnterer Lösung man operirt.

Chlorthallium.

Metallisches Thallium wird in nicht zu verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Wasser versetzt, und ein kleiner Tropfen Salzsäure vorsichtig hinzugefügt. Es entsteht ein reichliches Präcipitat. Die nachstehenden Formen finden sich öfters, wenn sie auch nicht alle zusammen in einem einzigen Präparat aufzutreten brauchen.

Sehr kleine Kuben, nicht selten mit vom Oktaëder abgestumpften Ecken, oder auch die Oktaëder selbst.

Rosetten und Dendriten, ähnlich denjenigen des Kaliumplatinchlorids.

Sehr dünne, hakenförmige Gebilde u. s. w.

Da das Thalliumchlorid in heissem Wasser löslich ist, kann man durch Erwärmung umkrystallisiren und erhält sodann wieder die Kuben sowie auch Dendriten. Die Substanz ist stark lichtbrechend, denn auch in Jodmethylen bleibt die Totalreflexion deutlich sichtbar.

Chlorsilber.

Ein wasserlösliches Silbersalz wird mit Salzsäure gefällt, das Präcipitat ausgewaschen und mit einem Tropfen Ammoniak gelöst. Die Lösung wird vor Tageslicht geschützt und sich selbst überlassen. Es entstehen Kuben und Kubooktaëder von sehr hoher Brechung.

Chlornatrium.

Die Krystalle sind immer ziemlich dieselben, es sei, dass man die Lösung sich selbst überlässt, oder sie durch Erwärmen eintrocknet, oder schliesslich das Salz entweder mit Alkohol oder mit Salzsäure präcipitirt. Fast immer erhält man Kuben und Quadrate, während eigentliche Wachsthumsformen, wie wir sie bei den vorigen Verbindungen kennen gelernt haben, verhältnissmässig selten sind. Oktaëder oder Kubooktaëder finden sich nicht oft; wenn man die Lösung aber mit einer Spur von Harnstoff versetzt, so werden diese Formen häufiger, ein gutes Beispiel, dass man sich nicht zu sehr auf den Habitus einer krystallisirten Substanz verlassen soll. Nur die physikalischen Eigenschaften, sowie das Krystallsystem sind maassgebend. Jedoch auch in dieser Hinsicht ist das Chlornatrium interessant, da es bekanntlich noch in einer anderen und zwar anisotropen Modification auftritt. Dieselbe entsteht sonst bei einer Temperatur von — 10°, jedoch kann man sie auch unter dem Mikroskop und zwar im Mikroexsiccator zur Darstellung bringen. Die schnelle Verdunstung bringt nämlich eine solche Temperaturerniedrigung mit sich, dass unter den Kuben auch grosse, anisotrope, in die Länge gezogene, sechsseitige Tafeln entstehen. Sobald aber das Präparat eingetrocknet ist, hört die Kälteerzeugung auf und im Nu sind die Tafeln in ein Aggregat kleiner Kuben zerfallen. Ein Tropfen Schwefelkohlenstoff oder Aether als Kälteerzeuger auf dem Deckgläschen hemmt diesen Rückgangsprocess. Die reguläre Modification besitzt einen Brechungsindex zwischen denjenigen von Nelkenöl und Anisöl.

Bromnatrium.

Dem vorigen Salz sehr ähnlich, nur entsteht die anisotrope Modification auch schon bei gewöhnlicher Temperatur und ausserhalb des Mikroexsiccators; selbst bei schwacher Erwärmung erhält man nur die isotropen Kuben.

Jodnatrium.

Wie Bromnatrium; bei Erwärmung werden isotrope Kuben gebildet.

Chlorkalium.

Immer derselbe Typus; nur isotrope Krystalle, bisweilen Wachsthumsformen vom Kubus. Die Totalreflexion verschwindet in Benzol und in Xylol.

Bromkalium.

Verschwindet in Anisöl.

Jodkalium.

Die Krystallisation findet vorzugsweise von den Ausbuchtungen des Tropfens aus statt. Verschwindet etwa in α-Monobromnaphtalin.

Kieselfluorkalium.

Die Lösung irgend eines Kaliumsalzes (natriumfrei) wird mit Kieselfluorwasserstoffsäure versetzt; es entstehen »blasse«, kaum sichtbare Würfel, welche also etwa den Brechungsindex der Lösung (in diesem Falle etwa denjenigen des Wassers) besitzen. Nach Verdunstung der Lösung, mit einer anderen Flüssigkeit, zum Beispiel mit Xylol betupft, werden sie deutlich sichtbar.

Kaliumphosphomolybdat.

Das bekannte Präcipitat besteht aus mehr oder weniger abgerundeten Oktaëdern, Kuben und Rhombendodekaëdern. Die Isotropie bildet einen sicheren Beleg für die Zugehörigkeit zum regulären System.

Kaliumkobaltnitrit.

Aus der Lösung eines Kobaltsalzes werden mit Kaliumnitrit und Essigsäure Würfel und Oktaëder gefällt. Bei zu starker Concentration werden die Krystalle klein und undeutlich. Sie verschwinden ziemlich vollständig in Jodmethylen.

Kaliumnickelbleinitrit.

Dem vorigen Salz sehr ähnlich.

Kalialaun.

Wenn man die Krystallisation im Mikroexsiccator vornimmt, so entstehen ausser schönen Oktaëdern auch deren Wachsthumsformen, dendritische Gebilde, jedoch viel grösser und in mehr zusammenhängenden Partieen als bei dem Kaliumplatinchlorid. Die Krystalle verschwinden in Cajeputöl. Beim Erhitzen des Tropfens tritt Zersetzung auf und es entstehen zuweilen optisch negative Sphärokrystalle mit im parallelen polarisirten Lichte windschiefen, schwarzen Kreuzen.

Strontiumnitrat.

Im Allgemeinen dem vorigen Salz nicht unähnlich. Es finden sich Oktaëder und Kubooktaëder. Sechsecke können recht häufig werden.

Die Winkel messen immer 120°, die Seiten sind aber durchaus nicht immer von gleicher Länge, bald sind sie abwechselnd kürzer, bald fehlt deren eine, bald deren zwei (Trapez), bald drei (Dreieck) u. s. w. Verschwindet in Anisöl. Aus kalter Lösung können anisotrope Krystalle entstehen mit 4 Molecülen Wasser.

Baryumnitrat.

Dem vorigen Salz täuschend ähnlich; der Brechungsindex ist etwas grösser als derjenige des Anisöls. Eine der Bildungsweisen dieses Salzes lässt sich unter Umständen als eine Reaction auf Salpetersäure verwenden. In die Aushöhlung des Mikroexsiccators wird ein Körnchen irgend eines Nitrats gebracht und mit Schwefelsäure benetzt; unten am Deckgläschen ist ein Tropfen Barytwasser angehängt. In diesem Tropfen entstehen die typischen Krystalle des Baryumnitrats.

Bleinitrat.

Wie Baryumnitrat, verschwindet jedoch nicht einmal ganz in Jodmethylen. Das Bleinitrat bietet eine gute Gelegenheit, die Aufmerksamkeit auf das Vorkommen sogenannter optischen Anomalien zu lenken. »Unter optischen Anomalien verstehen wir (nach Brauns) die Abweichungen von dem einer krystallisirten Substanz eigenthümlichen, oder dem durch die Symmetrie der Form bestimmten optischen Verhalten.«

Wenn wir einen Tropfen einer Bleinitratlösung mit einer Lösung von Baryumnitrat versetzen, und auskrystallisiren lassen, so gewahren wir im gewöhnlichen Lichte nichts besonderes. Im polarisirten Lichte dagegen lässt sicht ein bedeutender Unterschied bemerken. Die Krystalle heben sich mehr oder weniger hell von dem dunklen Felde ab; sie sind offenbar anisotrop und doch sonst den Krystallen des reinen Bleinitrats durchaus ähnlich: eine »optische Anomalie«. Mit der Gypsplatte beobachtet sind zum Beispiel die Quadrate in 4 Sectoren getheilt, deren zwei einander gegenüber liegende sich in optischer Hinsicht ähnlich verhalten. Besonders gute Beispiele der optischen Anomalien liefert unter Umständen der

Salmiak.

Bei dieser Verbindung herrschen die Wachsthumsformen entschieden vor und zwar findet man meistens farnkrautähnliche Dendriten, wenn auch einfachere Formen nicht ausgeschlossen sind. Die Dendriten sind

in solcher Weise gebildet, dass sie nur unbedeutende Ränder totaler Reflexion aufweisen können, also in vielen Flüssigkeiten erblassen und der Brechungsindex schwierig zu bestimmen ist. Es ist daher rathsam, sie zuvor mit einer Nadel zu zerstückeln; die schwarzen Ränder werden jetzt sehr deutlich, und verschwinden erst in Schwefelkohlenstoff. Da die Dispersion der verschiedenen Farben für beide Stoffe sehr verschieden ist, so verschwinden die Krystalle nicht für alle Farben gleichzeitig; es entstehen also mehr oder weniger lebhaft colorirte Ränder.

Eine ganz andere Gestalt erhalten die Krystalle, wenn wir die Lösung zuvor mit einem anderen Chlorid, entweder dem des Eisens oder des Kobalts, des Nickels, des Cadmiums u. s. w. versetzt haben.[1]) Aus der Lösung entstehen beim Eintrocknen gewöhnlich Quadrate, die wieder als Hexaëder zu deuten sind. Ueber dem Polarisator betrachtet, zeigen sich die eisen-, kobalt- und nickelhaltigen pleochroitisch und zwar wird in jedem Sector der Strahl, dessen Schwingungen senkrecht zur Kante stehen, am stärksten resorbirt. Der Pleochroismus bei den eisenhaltigen ist sehr deutlich (vergl. S. 527); die Farben gehen von Braun bis Hellgelb; bei den Mischkrystallen von Kobalt von Rosenroth bis farblos; die Salmiakkrystalle mit einem Nickelgehalt sind hell grüngelb bis farblos.

Wenn man die Krystalle zwischen gekreuzten Nicols beobachtet, so findet man, dass in jedem Sector die längere Achse der Durchschnittsellipse bei den eisen- und den cadmiumhaltigen senkrecht zur Kante steht, bei den nickel- und anfangs auch bei den kobalthaltigen Krystallen dagegen mit der Kante parallel geht. Die Hexaëder (Kuben) kann man sich daher aus sechs vierflächigen, optisch einachsigen Pyramiden aufgebaut denken. Somit wären die Mischkrystalle mit Eisen- und Cadmiumgehalt aus optisch negativen, die mit Nickelgehalt aus positiven, die mit Kobaltgehalt anfangs ebenfalls aus positiven Individuen zusammengesetzt. Beim Weiterwachsen zeigen die Mischkrystalle von Kobalt und von Cadmium etwas Eigenthümliches. Bei den ersteren entsteht nach einiger Zeit in den neu entstandenen Zonen eine Abnahme der Doppelbrechungsintensität, und schliesslich kommt eine völlig isotrope Zone zum Vorschein. Jenseits der isotropen Zone kehrt sich das Zeichen der Doppelbrechung um, und es entstehen optisch negative Sectoren. Fügt man jetzt Salmiak der Lösung hinzu, so entsteht wieder

[1]) Schon früher von O. Lehmann beschrieben.

erst eine isotrope Zone, dann positive Sectoren, schliesslich wieder eine isotrope Zone, welche letztere von negativen Sectoren umwachsen wird.

Bei dem Weiterwachsen der cadmiumhaltigen Krystalle wird die Intensität der Doppelbrechung fortwährend grösser, die Seiten des Quadrats wölben sich und schliesslich explodirt der Kubus mit grosser Heftigkeit; ein treffendes Beispiel der sogenannten Spannungsdoppelbrechung. Die Theilstücke sind dreiseitige Pyramiden und Tetraëder.

Ausser den vollkommenen Quadraten (Kuben) finden sich bei den Mischkrystallen, die hier beschrieben worden sind, noch andere Formen, zum Theil Wachsthumsformen mit vorgeschobenen Ecken, zum Theil aber stark verzerrte Figuren, deren Sectorgrenzen einander nicht rechtwinkelig schneiden, sodass zwei scharfe und zwei stumpfe Sectoren entstehen. In den scharfen Sectoren ist die Doppelbrechung am wenigsten intensiv.

Die Oktaëder, welche ziemlich häufig sind, erscheinen das eine Mal als ganz dünne, sechseckige Platten, welche in sechs Sectoren getheilt sind, das andere Mal isodiametrisch als geometrische Oktaëder. Sie liegen sodann auf einer ihrer Flächen und zeigen oben ein gleichseitiges, in der Mitte isotropes Dreieck, von drei gleichschenkeligen, anisotropen Dreiecken umgeben. Die Oktaëder sind somit aus 8 einachsigen Pyramiden aufgebaut, deren optische Achsen senkrecht zu den Oktaëderflächen stehen.

Aus den oben genannten Beispielen geht schon zur Genüge hervor, dass die optischen Anomalien für die Krystallsystembestimmung, wenn auch immerhin unerwünscht, doch nicht ganz so gefährlich sind, als es beim ersten Anblick den Anschein hat. Die optische Anomalie steht nämlich immer im Einklang mit den zufälligen Formenanomalien, das heisst, wenn die Quadrate verzerrt sind, so ist selbiges mit den Sectoren der Fall. Eine wichtige Abweichung also von der normalen Anisotropie.

Ferrichlorid.

Die regulären Krystalle, welche man aus einer Lösung des Eisenchlorids nicht selten erhält, geben ein gutes Beispiel einer labilen, schwieriger darzustellenden Verbindung. Die Hydrate sind bekanntlich anisotrop; wenn man die Krystallisation jedoch im Mikroexsiccator vornimmt, so entstehen neben den anderen Hydraten öfters kleine, zierliche, salmiakähnliche, isotrope Rosetten, welche von den anderen Krystallen

umwachsen werden. Wenn wir den Mikroexsiccator öffnen, so sind die isotropen Dendriten bald verschwunden.[1])

Natriumuranylacetat.

Gelbe Tetraëder, verschwinden in Benzol.

Natriumchlorat.

In den dickeren Krystallen (grosse Kuben), welche man nicht auf dem Objectträger hat entstehen lassen, beobachtet man eine eigenthümliche Erscheinung. Die Krystalle sind zwischen gekreuzten Nicols in jeder Lage mehr oder weniger hell. Es ist dies eine Folge der Circularpolarisation, über welche Erscheinung in jedem ausführlicheren Lehrbuch der Physik näheres zu finden ist. Derselbe Grad der Helligkeit bleibt bei jeder Tischlage bestehen. Verwechslung mit conischer Refraction ist aber ausgeschlossen wegen des Nichtauftretens einer optischen Achse (schwarzen Balkens) im convergent polarisirten Licht.

Wegen des Dimorphismus des Natriumchlorats hat man darauf zu achten, dass man es wirklich mit den regulären Würfeln und nicht mit den anisotropen Säulen zu thun hat.

Tetragonales System.

Kaliumkupferchlorid.

Wenn Lösungen von Chlorkalium und von Kupferchlorid gemischt werden, und man sie entweder sich selbst überlässt oder auch die Verdunstung im Mikroexsiccator vornimmt, so krystallisiren bisweilen wieder die Componenten aus. Ein besseres Resultat erhält man, wenn man die gemischte Lösung erwärmt. Um dabei einer zu starken Austrocknung vorzubeugen, kann man den Tropfen mit einem kleinen Uhrglas bedecken. Es versteht sich, dass man das Uhrglas zuvor erwärmen soll. Man erhält jetzt dicke, kurze Säulen; die ganz kurzen können einem Rhombendodekaëder recht ähnlich werden; jedoch sind sie alle anisotrop. Das Achsenbild liegt öfters excentrisch und wegen der Dicke der meisten Krystalle sind die Ringe zahlreich; es ist also der optische Charakter

[1]) Die reguläre Modification entsteht nicht in Gegenwart von Platinchlorid, eine Thatsache, welche mich immer befremdete. Jetzt hat auch E. C. J. **Mohr** dargethan (Inaug.-Diss. 1897, Amsterdam), dass man es hier mit einem salmiakarmen Doppelsalz zu thun hat. Selbst in reinem „Eisenchlorid“ scheint immer eine genügende Menge Salmiak für die Bildung des Doppelsalzes anwesend zu sein.

leichter mit dem Glimmerblättchen als mit der Gypsplatte zu bestimmen. Die Doppelbrechung ist negativ, der Pleochroismus nicht sehr auffällig, immerhin noch leicht zu beobachten. Neben den Krystallen des Doppelchlorids finden sich meistens auch einige des Chlorkaliums. Beim ersten Anblick dürfte man letzteres irrthümlich für pinakoidale Platten des Doppelchlorids halten; sie zeigen sich jedoch auch im convergenten, polarisirten Lichte isotrop. Dazu besitzen sie noch einen ganz abweichenden Brechungsindex, indem sie in Benzol verschwinden, während die Säulen des Doppelchlorids erst mit Schwefelkohlenstoff zum Verschwinden gebracht werden können.

Nickelsulfat.

Von diesem Salze bestehen zwei Hydrate, das eine mit 6 aq. (optisch einachsig), das andere mit 7 aq. (optisch zweiachsig). Ersteres Hydrat entsteht sehr leicht, wenn der Tropfen erwärmt wird, und krystallisirt zum Theil in Dendriten, deren einige nicht vollständig auslöschen. Wenn die letzteren im convergenten, polarisirten Lichte beobachtet werden, so gewahrt man ein deutliches, optisch negatives Kreuz. Bald nachdem die Wärmezufuhr aufgehört hat, entsteht an irgend einer Stelle des Präparats das Hydrat mit 7 aq., welches sich auf Kosten des ersteren immer mehr und mehr ausbreitet.

Harnstoff.

Während bei den zwei vorhergehenden Verbindungen die Systembestimmung eine ziemlich leichte war, indem die Achsenbilder einen Beweis für die optische Einachsigkeit lieferten, die Krystalle also entweder tetragonal oder hexagonal sein mussten, und schliesslich wieder die Begrenzung der pinakoidalen, ein Achsenbild zeigenden, Blättchen einen Beleg für ersteres System darboten — versagt hier das eine wie das andere, indem Achsenbilder fast nicht zu erhalten sind und die Substanz fast durchgängig in Nadeln krystallisirt. Und doch ist es möglich, auch bei diesen ungünstigen, mikroskopischen Krystallen mit grosser Wahrscheinlichkeit die Einachsichkeit zu beweisen, wenn wir wegen des Mangels pinakoidaler Platten auch nicht im Stande sind, zwischen dem tetragonalen und hexagonalen System zu entscheiden. Um die Einachsigkeit zu beweisen, benutzen wir die schon beschriebene Halbkugel.

Der Brechungsindex des ordentlichen Strahls ist ziemlich derjenige des Xylols, der des ausserordentlichen Strahles etwas niedriger als der-

jenige des Schwefelkohlenstoffs. In der ersteren Flüssigkeit verschwinden die Nadeln also bei einer frontalen, in der letzteren Flüssigkeit bei einer sagittalen Lage. Auch das Zeichen der Doppelbrechung lässt sich bestimmen (positiv), da wir ja mit der Halbkugel darthun können, dass die optische Achse der Nadelachse parallel liegt. Letzteres ist bei den optisch einachsigen Nadeln zwar meistens, doch nicht immer der Fall, man soll also jedesmal zuvor den Sachverhalt untersuchen. Ein gutes Beispiel von der Gefahr, welcher man sich sonst aussetzen würde, liefert das

Berylliumplatinchlorid.

Die Krystallisation wird am bequemsten in dem Mikroexsiccator vorgenommen; es entstehen pinakoidale Platten mit regelmässiger vier- oder auch achtseitiger Umgrenzung. Diese Platten zeigen das Kreuz der einachsigen Krystalle, und sind optisch negativ. Daneben finden sich nun aber säulenartige Platten, deren Säulenachse mit der kürzeren Ellipsenachse zusammenfällt; nach diesen Formen würde man das Salz also für optisch positiv gehalten haben. Wenn diese Säulen mittelst der Halbkugel untersucht werden, so zeigt es sich, dass die optische Achse senkrecht zur Säulenachse steht, die Säulen also ebenfalls optisch negativ sind. In einzelnen Präparaten gelingt es, Uebergangsformen von den nicht genau horizontal liegenden Platten bis zu den obengenannten Säulen zu constatiren.

Berylliumsulfat.

Es ist bisweilen möglich, ein excentrisch optisch negatives Interferenzbild zu beobachten.

Hexagonales System.

Natriumnitrat.

Dieses Salz krystallisirt meistens in Rhomboëdern und deren Zerrformen, sowie in Dendriten. Da die Doppelbrechung eine sehr starke ist, so braucht man in den verschiedenen Lagen Flüssigkeiten von recht verschiedenen Brechungsexponenten, wenn man die Krystalle zum Verschwinden bringen will. Die Rhomben verschwinden fast in der Mutterlauge, wenn ihre kürzere Diagonale sagittal verläuft, in Schwefelkohlenstoff dagegen, wenn ihre längere Diagonale die ebengenannte Lage besitzt. Es ist gut, den Schwefelkohlenstoff mit einer Spur Xylol zu versetzen. Ebenfalls der starken Doppel-

brechung zu Folge sind die Interferenzfarben sehr hoch und liefern die dickeren Platten ein gutes Beispiel des »Weiss höherer Ordnung«. Im convergenten polarisirten Lichte gewahrt man meistens den excentrischen Austritt der optischen Achse, ein schönes schwarzes Kreuz mit einer grossen Menge farbiger Ringe. Unter den vielen Krystallen findet man häufig einige, welche einen centralen Achsenaustritt aufweisen, selbige zeigen nicht oder doch kaum die viermalige Auslöschung, wenn der Mikroskoptisch gedreht wird, und besitzen eine mehr oder weniger deutliche sechsseitige Umgrenzung, so dass sie dem regulären Oktaëder einigermaassen ähnlich sind. Die Lichtstrahlen durchsetzen den Krystall mithin in der Richtung der optischen Achse, daher die Erscheinung, dass diese Individuen in der Mutterlauge verschwinden und bei Drehung des Tisches in jeder Lage unsichtbar bleiben. Das nämliche Verhalten zeigen die Dendriten, falls deren Zweige Winkel von 60 Grad mit einander bilden, wenn die Dendriten also pinakoidale Plättchen darstellen. Das Natriumnitrat bildet bekanntlich Krystalle, welche denjenigen des Kalkspaths überaus ähnlich sind: die Aehnlichkeit ist eine so vollständige, dass wenn man auf dem Objectglas in die Mutterlauge des Natriumnitrats einige Splitter Kalkspath bringt, letztere von den sich bildenden Krystallen des Nitrats umwachsen werden, und zwar völlig parallel, so dass das Kalkspathindividuum mit seiner Nitratrinde einheitlich auslöscht.

Kieselfluornatrium.

Die Krystalle dieser Verbindung bilden meistens hexagonal-pinakoidale Plättchen, deren Brechungsindex demjenigen der Mutterlauge sehr nahe kommt, daher sie wenig auffallen, zumal wenn man bei ihrer Beobachtung den Condensor verwendet; eine schiefe Beleuchtung oder eine recht enge Blende macht sie besser sichtbar. Auch in einer Flüssigkeit mit einem abweichenden Brechungsindex, wie zum Beispiel in Xylol, erhalten sie sehr scharfe Conturen. Ausser den Hexagonen finden sich noch deren Wachsthumsformen, sechsstrahlige Rosetten, sowie längere und kürzere Säulen. Die ganz kurzen und dicken unter diesen Säulen scheinen öfters als Rosetten zu betrachten zu sein, welche aber mit ihrer Hauptachse horizontal liegen. Die Doppelbrechung ist ziemlich schwach und die Platten sind meistens klein; es ist also nicht leicht ein Achsenbild zu erhalten und mit völliger Gewissheit das optische Zeichen zu bestimmen. Mit der Halbkugel ist die Frage dagegen unschwer zu beantworten. Das Zeichen der Doppelbrechung ist negativ.

Bromoform.

Der einfachste Weg um Bromoform in Krystallen zu erhalten ist einen kleinen Tropfen dieser Flüssigkeit unten an einem Deckgläschen anzuhängen und oben auf dasselbe Gläschen, nachdem man es auf den Mikroskoptisch gelegt hat, einen oder mehrere Tropfen Aether fliessen zu lassen. Die durch das Verdampfen des Aethers erzeugte Kälte bringt das Bromoform leicht zum Erstarren. Es bildet sodann zierliche sechsstrahlige Sterne, pinakoidale Platten, welche eine schöne Interferenzfigur zeigen. Besonders instructiv ist die Beobachtung des Schmelzens im convergenten, polarisirten Lichte. Je dünner die Platte allmählich wird, um so mehr wachsen die Ringe und um so mehr schwindet ihre Zahl, bis schliesslich nur das schwarze Kreuz übrig bleibt. Das Bromoform ist optisch negativ.

Kieselfluormagnesium.

Unter den Krystallen und Dendriten zeigen diejenigen, welche einen sechsseitigen Bau aufweisen, ein deutliches optisch positives Achsenbild.

Bleijodid.

Aeusserst dünne, hexagonale, gelbe Platten; eigenthümlich ist der Dimorphismus, indem die Platten nach einiger Zeit von Nadeln corrodirt werden.

Rhombisches System.

Quecksilberchlorid.

Am häufigsten bildet das Salz feine, lange Nadeln, welche gerade auslöschen, also von optisch einachsigen Nadeln nicht leicht zu unterscheiden sein würden; hier gibt wieder die Halbkugel den erwünschten Aufschluss; wenn wir nämlich eine Nadel mit diesem Apparat um ihre Achse drehen, so ändern sich die Farben bei einer Drehung in dem einen und in dem entgegengesetzten Sinne nicht in derselben Weise, ein Verhalten, das nur bei optisch zweiachsigen Nadeln und hier ziemlich häufig vorkommt. Bei dieser Drehung bleibt die gerade Auslöschung bestehen, eine Erscheinung, welche das trikline System mit Gewissheit, das monokline aber mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit ausschliesst. In frontaler Lage verschwinden die Nadeln ziemlich vollständig in α-Monobromnaphthalin.

Kaliumnitrat.

Bekanntlich krystallisirt dieses Salz sowohl im hexagonalen als im rhombischen System; ersteres ist der Fall, wenn warme Lösungen verwendet werden, letzteres bei Lösungen, welche die gewöhnliche Zimmertemperatur besitzen. Die rhombische Modification bildet auf dem Objectglas Säulen, welche, wenn sie nicht sehr dünn sind, das Weiss höherer Ordnung aufweisen. In sagittaler Lage verschwinden die Säulen, wenn sie in der Lösung liegen, in frontaler Lage ist dasselbe in Xylol der Fall. Einige Krystalle zeigen den Austritt einer optischen Achse.

Bleichlorid.

Das Bleichlorid bildet überaus leicht dendritische Formen, daneben finden sich jedoch, zumal wenn man die Krystallisation nicht übereilt hat, mehr oder weniger normal ausgebildete Krystalle. Die Dendriten besitzen eine eigenthümliche, gerundete X-Form, welche ein gutes Beispiel von gerader Auslöschung gibt; die Auslöschung findet nämlich vielleicht mit keiner Begrenzungslinie parallel statt, so dass hier der Nutzen der früher gegebenen Definition erhellt, indem da, wo jede geradlinige Umgrenzung fehlt, die Auslöschungsrichtung doch in erkennbarem Zusammenhang mit irgend einer wichtigen Richtung im Krystall steht: die Auslöschungsrichtung liegt nämlich der Symmetrielinie dieser x-förmigen Dendriten parallel. Der Brechungsindex ist ein sehr hoher, indem die Krystalle weder in Jodmethylen, noch selbst in Phenylsulfid zum Verschwinden gebracht werden können.

Ammoniummagnesiumphosphat.

Diese Doppelverbindung ist auch in der makroskopischen Chemie genügend bekannt, der Formenreichthum ist aber ein so grosser, dass es lohnend erscheint die verschiedenen Formen mit einigen Worten zu erwähnen. Wir müssen dabei unterscheiden zwischen den einheitlichen und den zusammengesetzten Krystallen. Die letzteren sind der Art aufgebaut, dass drei Nadeln oder dünne Säulen mit einander verwachsen sind und also ein sechsstrahliger Stern entstanden ist. Aus dieser Grundform, die nicht sonderlich häufig ist, können nun die vielen Formen zusammengesetzter Krystalle hergeleitet werden. Denn bald fehlt einer dieser Strahlen, bald auch fehlen deren zwei, und zwar entweder die zwei gegenüberliegenden oder auch die zwei anderen. Ein anderes Mal fehlen wieder deren drei u. s. w. und aus allem diesem

entsteht eine grosse Formenabwechslung. Die zusammengesetzte Natur dieser Gebilde wird inzwischen immer leicht durch die Benutzung der Gypsplatte aufgedeckt, indem die verschiedenen Individuen selbstverständlich immer verschiedene Farben aufweisen.

Ein nicht weniger complicirtes Aeussere besitzen öfters die einfachen Formen; die Gypsplatte liefert jedoch den unmittelbaren Beweis, dass sie optisch einheitliche Individuen darstellen. Bei sehr schnellem Wachsthum entstehen farnkrautähnliche, x-förmige Gebilde, welche, wenn die Krystallisation ruhiger vor sich geht eine immer weniger complicirte Gestalt erhalten, bis schliesslich die bekannten sargähnlichen Formen auftreten. Die Krystalle löschen sämmtlich gerade aus, Achsenbilder sind nicht leicht zu erhalten; die zweiachsige Natur wird aber leicht mittelst der Gypsplatte und der Halbkugel erwiesen. Die Krystalle besitzen nur eine geringe Doppelbrechung und verschwinden in Xylol.

Magnesiumsulfat.

Recht häufig ist der Austritt einer, bisweilen auch zweier optischen Achsen zu beobachten. Die Doppelbrechung ist negativ. Sehr ähnlich ist das Zinksulfat, die Brechungsindices liegen hier aber zwischen 1,46 und 1,48, bei dem Magnesiumsalz dagegen zwischen 1,43 und 1,46.

Kaliumchromat.

Das Salz krystallisirt sehr leicht in gerade auslöschenden Rechtecken, deren Zweiachsigkeit sich wieder leicht nachweisen lässt, da man in mehreren Individuen den Austritt einer Achse beobachten kann und ausserdem auf der Halbkugel die Farben sich deutlich asymmetrisch ändern. Der Brechungsindex ist sehr hoch, die Krystalle verschwinden ziemlich vollständig in Jodmethylen, wenn sie auch selbstverständlich an ihrer Eigenfarbe nach innen zu erkennen sind.

Asparagin.

Rhomben, welche in der Mitte die geringste Dicke besitzen, daher central niedere Interferenzfarben, mehr peripherisch höhere.

Monoklines System.

Kaliumchlorat.

Die einfachsten Formen dieses Salzes sind Rhomben, welche nach den Diagonalen auslöschen; diese Rhomben verschwinden in Cajeputöl,

wenn die Schwingungen des Lichtes der kürzeren Diagonale parallel gehen; nachdem der Tisch um 90 Grad gedreht ist, verschwinden sie in Nelkenöl. Wegen der geraden Auslöschung dürfte man die Krystalle zum rhombischen System rechnen, ein einfacher Versuch lehrt aber die Unhaltbarkeit dieser Annahme kennen. Wenn wir die Rhomben nämlich mittelst der Halbkugel um ihre kürzere Diagonale rotiren lassen, so löschen sie schief aus, ein Verhalten, das mit ihrer monoklinen Natur in Einklang steht. Im convergenten polarisirten Lichte zeigen sehr viele Individuen den Austritt einer optischen Achse, der Balken ist aber nur in der sagittalen und in der frontalen Lage schwarz, in der Hyperbellage jedoch farbig, eine Folge von der bedeutenden Dispersion der optischen Achsen. Die Hyperbeln sind an der convexen Seite roth, an der concaven Seite blau, der Achsenwinkel für Roth ist somit grösser als derjenige für Blau. Da dieser Winkel nicht sehr gross ist, so kann es, wenn die spitze Bisectrix sehr excentrisch austritt, den Anschein haben, als ob die Interferenzfigur aus einem einachsigen Kreuz bestände; die Aehnlichkeit ist zumal bei den dünnen Plättchen ziemlich gross; wir brauchen jedoch nur eine etwas dickere Platte aufzusuchen, um zu bemerken, dass die Arme des vermeintlichen einachsigen Kreuzes mehr oder weniger farbig werden, wenn der Tisch gedreht wird, eine Erscheinung, welche bei einem einachsigen Krystall unerklärlich sein würde. Ausser den genannten Erscheinungen beobachtet man noch viele andere complicirte Interferenzfiguren, welche dadurch hervorgerufen werden, dass viele Plättchen verzwillingt sind, sodass das Licht zwei oder mehrere superponirte, optisch verschieden orientirte Platten zu durchsetzen hat

Milchzucker.

Die Substanz bildet feine, rechtwinklige Nadeln, welche sehr oft eine schiefe Auslöschung aufweisen, daneben finden sich mehr isodiametrische Formen, welche nicht selten ein schönes, optisch negatives Achsenbild zeigen. Anisöl lässt die Nadeln in frontaler, Cedernöl dagegen in sagittaler Lage verschwinden.

Bleiacetat.

Die Nadeln löschen, wenigstens zum Theil, gerade aus; es gelingt aber mittelst der Halbkugel die schiefe Auslöschung hervorzurufen, indem wir eine Nadel um eine ihrer Auslöschungsrichtungen rotiren lassen. In vielen Individuen gelangt ein Achsenbild zur Beobachtung.

Die Hyperbelscheitel sind farbig, der convexe Saum ist blau, der concave braunroth; der Achsenwinkel für Blau ist also grösser als derjenige für Roth. Die farbigen Säume verschwinden selbstverständich in der Kreuzlage. Das Zeichen der Doppelbildung ist positiv.

Borax.

Gerade auslöschende Rechtecke, welche etwa in Cajeputöl verschwinden. Die schiefe Auslöschung lässt sich mittelst der Halbkugel nachweisen.

Ferrosulfat.

Sehr viele unter den Krystallen löschen gerade aus, mit der Halbkugel ist die schiefe Auslöschung wieder leicht zu beweisen, zum Beispiel wenn die nicht seltenen Rhomben um ihre längere Diagonale gedreht werden. Ein etwas excentrischer Achsenaustritt ist häufig zu beobachten.

Ferridcyankalium.

Gerade auslöschende Rhomben und Säulen, deren schiefe Auslöschung auf der Halbkugel nachgewiesen werden kann. Die Totalreflexion verschwindet ziemlich vollständig in Nelkenöl. Achsenaustritt selten.

Kupferacetat.

Häufig schief auslöschende Säulen mit sehr kräftigem Pleochroismus, grün bis blau. Zwillinge nicht selten.

Naphtalin.

Sehr excentrischer Austritt einer optischen Achse. Die Krystalle werden besonders schön erhalten mittelst Sublimation im Mikroexsiccator.

Oxalsäure.

Die Säulen löschen nie schief aus, auch nicht auf der Halbkugel; der schon erwähnte Fall, wo die Nadelachse die krystallographische Symmetrieachse ist, die Nadeln also unter dem Mikroskop nicht von rhombischen Nadeln zu unterscheiden sind. Daneben findet man unschwer mehr isodiametrisch entwickelte Krystalle mit Achsenaustritt und schiefer Auslöschung. Die gerade Auslöschung der Nadeln, verbunden mit der schiefen Auslöschung dieser letzten Krystalle, beweisen also den monoklinen Charakter der Oxalsäure.

Triklines System.

Kupfersulfat.

Die Krystalle bilden sich sehr leicht aus der Lösung und sind den bekannten makroskopischen Formen durchaus ähnlich, nur weniger flächenreich; wie es die Theorie erheischt, trifft man nur äusserst selten Individuen, welche gerade auslöschen, oder doch wenigstens von der geraden Auslöschung so wenig abweichen, dass der Auslöschungswinkel unter dem Mikroskop nicht gemessen werden kann. In den meisten Krystallplatten gewahrt man den Austritt einer optischen Achse, in einigen wenigen Platten sogar den Austritt beider Achsen; in diesen Fällen ist das negative Zeichen der Doppelbrechung leicht zu bestimmen mittelst der Gypsplatte, da die eigene Farbe der Krystalle unter dem Mikroskop nur eine geringe ist.

Kaliumbichromat.

Die Krystalle dieses Salzes sind dagegen sehr stark farbig. Mit der Gypsplatte sind denn auch nicht leicht Resultate zu erhalten, es ist jedoch möglich, an geeigneten Platten mit den Viertelundulationsglimmerblättchen nach dem bekannten Verfahren das Zeichen der Doppelbrechung zu bestimmen. Die Zweiachsigkeit ist übrigens leicht genug zu beobachten, indem auch bei diesem Salze in mehreren Krystallplatten eine optische Achse zum Austritt gelangt. Das Kaliumbichromat gibt ein gutes Beispiel, wie man sich bei flüchtiger, mikroskopischer Beobachtung über den Brechungsindex irgend eines Stoffes täuschen kann, indem dieses Salz kein besonders starkes Relief aufweist, aber doch einen sehr hohen Brechungsindex besitzt. Von dieser Thatsache kann man sich leicht überzeugen, wenn man versucht, das Salz mittelst einer Flüssigkeit zum Verschwinden zu bringen; die Totalreflexion verschwindet nicht eher, als bis man Jodmethylen zu diesem Zweck verwendet. (Vergleiche das Verhalten der Kuben des Chlornatriums mit dem Verhalten der Oktaëder desselben Salzes.)

Borsäure.

Die Borsäure bildet sechseckige, bei flüchtiger Beobachtung anscheinend hexagonale Blättchen, die Nachahmung des hexagonalen Systems ist um so treffender, als auch die Interferenzfigur im convergenten, polarisirten Lichte der Interferenzfigur der optisch einachsigen

Krystalle mehr oder weniger ähnelt; die Aehnlichkeit ist am auffallendsten bei den sehr dünnen Blättchen. Da nämlich der Achsenwinkel nur einen geringen Werth besitzt, so (vergleiche das über den salpetersauren Harnstoff Gesagte) öffnet das Kreuz sich nicht, wenn die Platte sehr dünn ist, die Mitte des Feldes also sehr niedrige Interferenzfarben, beziehungsweise Grau erster Ordnung aufweist. Wenn dagegen die Platte eine bedeutende Dicke besitzt, so ist in den Hyperbellagen die Mitte des Gesichtsfeldes lebhaft gefärbt, sodass das Oeffnen des Kreuzes sich mit einiger Aufmerksamkeit beobachten lässt. Der Brechungsindex ist nicht hoch, da die Conturen in Cajeputöl ziemlich vollständig verschwinden.

Anhang.

Uebersicht einiger bei der Krystallbestimmung vorkommender Fälle.

In allen hier erwähnten Fällen wird der Tisch vollständig (um 360°) gedreht.

I. Nur der Polarisator wird verwendet:

Viermalige Farbenänderung: Pleochroismus.

Weniger als viermalige Farben- oder Intensitätsänderung: Auffallendes Licht.

II. Gekreuzte Nicols:

Immer dunkel (beziehungsweise keine Farbenänderung mit der Gypsplatte): entweder regulär oder optisch einachsig und senkrecht zur Achse.

Immer hell: Conische Refraction, superponirte Zwillinge oder Krystalle, Dispersion der Ellipsoidachsen, Circularpolarisation.

Nur ein- oder zweimalige Auslöschung: Auffallendes Licht.

Ueber das Glühen des auf einem Papierfilter befindlichen phosphorsauren Ammoniummagnesiums.

Von

Dr. Hugo Mastbaum.

Die Seite 308 ff. des laufenden Jahrganges dieser Zeitschrift von M. Schmoeger beschriebene Vereinfachung des Glühens von Ammoniummagnesiumphosphat mit dem Filter gehört zu der Klasse von Handgriffen, von denen fast jedes Laboratorium einen oder den anderen aufzuweisen hat und die naturgemäss die Tendenz verfolgen, die in den analytischen Handbüchern beschriebenen und in den Unterrichtslaboratorien gelehrten klassischen Operationen ohne Beeinträchtigung der Genauigkeit durch bequemere und raschere Arbeitsmethoden zu ersetzen.

Die meisten Laboratorien, welche regelmässig sehr zahlreiche Phosphorsäurebestimmungen zu machen haben, wie diejenigen der landwirthschaftlichen Stationen, bedienen sich gegenwärtig der Gooch'schen Tiegel. Auch in der hiesigen Versuchsstation ist mit gutem Erfolg nach diesem Verfahren gearbeitet worden; es stellte sich aber in Folge des hohen Preises, der hierorts für Druckleitungswasser bezahlt werden muss, zu theuer. In Bezug auf das Glühen des Niederschlages verfahren wir (und vermuthlich viele andere Chemiker ebenfalls) noch etwas einfacher als Schmoeger. Wir ersparen uns das Trocknen des Niederschlags im Trockenschrank, bringen das noch feuchte, wie üblich über dem Niederschlag zusammengefaltete Filter in die keineswegs übermässig geräumigen Platintiegel und erhitzen sofort mit der vollen Flamme des Bunsenbrenners.

Wer diese Art des Arbeitens zum ersten Male sieht, kann sich beim Aufzischen des ersten verdampfenden Tropfens einer gewissen Beklemmung nicht erwehren, wird aber durch den sofort eintretenden Uebergang der Flüssigkeit in den Zustand des Leidenfrost'schen Tropfens bald beruhigt und durch die nachfolgenden tadellosen Resultate völlig ausgesöhnt.

Nach 15 bis 20 Minuten ist das Filter genügend verbrannt. Man lässt erkalten, befeuchtet die innen noch schwarze Partikeln enthaltende Masse mit 2 oder 3 Tropfen starker Salpetersäure, bringt diese dadurch, dass man den äusseren Rand des schräg liegenden Tiegels erhitzt, zum ganz langsamen Verdampfen, glüht einige Minuten in voller Flamme und etwa $^1/_2$ Minute im Gebläse. Die Resultate sind von einwurfs-

freier Genauigkeit. Alle Phosphorsäurebestimmungen werden an der hiesigen Versuchsstation in der Weise doppelt ausgeführt, dass die beiden zur Wägung kommenden Niederschläge von verschiedenen Mengen Analysenmaterial herrühren, bei reicherem Material gewöhnlich von $^1/_2 g$ und $1 g$, bei ärmerem von 2 und 4 oder 5 und $10 g$. Die Resultate der Doppelanalysen befinden sich regelmässig in der besten Uebereinstimmung.

Lissabon, Juni 1898.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Schranz.

Ueber den Einfluss der Temperatur auf das specifische Drehungsvermögen einer grösseren Anzahl optisch activer Körper haben P. A. Guye und E. Aston [1]) eingehende Versuche angestellt. Es wurden möglichst einfach constituirte Körper benutzt, um einen eventuellen Einfluss der Temperatur hinsichtlich der chemischen Veränderung auf ein Minimum zu beschränken, auch wurden die Körper so gewählt, dass sie den verschiedensten Gruppen der organischen Verbindungen angehörten. Bei sämmtlichen Versuchen konnte eine Abnahme des specifischen Drehungsvermögens $[\alpha]_D$ mit steigender Temperatur beobachtet werden.

Tafeln für die Ausdehnung des Wassers mit der Temperatur veröffentlichte R. Scheel [2]). Die Werthe sind für die Temperaturen von 0^0 bis 40^0, und zwar von M. Thiesen, R. Scheel und H. Diesselhorst nach der Methode der communicirenden Röhren bestimmt worden. Ich verfehle nicht an dieser Stelle auf die Arbeit hinzuweisen.

---

1) Comptes rendus **124**, 194.
2) Zeitschrift f. Instrumentenkunde **17**, 331.

Ueber die Diffusion einiger Gase durch auf höhere Temperatur erhitztes Platin hat W. W. Randall [1]) Versuche angestellt, auf die ich jedoch hier nur aufmerksam machen kann.

Ueber „die kritische Temperatur als Kriterium der chemischen Reinheit" berichtet M. Altschul [2]). Nach den in dem Institut von Pictet gemachten Versuchen genügte bei Stickstoffoxydul schon die geringste Verunreinigung, um dessen Verflüssigung zu erschweren, worauf die Versuche auch auf Chloroform, Chloräthyl und Pental ausgedehnt wurden. Die kritischen Temperaturen waren:

Chloroform	Pictet	258,8°
Chloräthyl	„	181,0
Pental	„	201,0

Chloroform mit einigen Tropfen Alkohol versetzt ergab eine kritische Temperatur von 255°, also eine Differenz von 3,8°. Der Siedepunkt differirte nur um 0,1—0,2°.

Bei Chloräthyl stieg die Temperatur um 6°, der Siedepunkt um 1,6°, Pental zeigte einen Unterschied von 1,5° und keine Differenz im Siedepunkt [3]).

Ueber die Entwässerung krystallisirter Salze durch wasserentziehende Mittel hat Th. W. Richards [4]) Versuche angestellt und gefunden, dass zum Beispiel Baryumchlorid ein Molecül Wasser in einem Exsiccator mit Phosphorsäureanhydrid ziemlich schnell verliert, das zweite Molecül entweicht nur langsam. Durch Stehen in feuchter Luft wird wieder das ganze Krystallwasser in einigen Tagen aufgenommen. Geht man von gewogener Substanz aus und wiegt man von Zeit zu Zeit das getrocknete Salz, so lässt sich hieraus ein Schluss ziehen hinsichtlich der Dampftension der verschiedenen Molecüle.

Wie Baryumchlorid verhielten sich nach dem Verfasser die meisten Verbindungen mit einer kleinen Anzahl von Krystallwassermolecülen, anders verhalten sich Salze mit viel Krystallwasser, zum Beispiel Soda. Hier findet eine ganz allmähliche Wasserentziehung statt, der Verfasser glaubt jedoch, dass bei Anwendung richtig gewählter Trockenmittel, zum Beispiel verdünnter, aber noch dehydratisirender Schwefelsäure, das

---

1) American chemical Journal **19**, 682.

2) Pharm. Centralhalle **36**, 12.

3) Vergl. diese Zeitschrift **35**, 57.

4) Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences **33**, 23; vom Verfasser eingesandt.

Weggehen der einzelnen Wassermolecüle an dem Grad der Abnahme direct constatirt werden kann.

Zur Entfernung von Emulsionen aus Alkaloidextractionen empfiehlt Charles Platt [1]) dieselben durch Watte zu filtriren. Ein etwa 19 *cm* langes, innen etwa 14 *mm* weites und unten ausgezogenes Filtrirrohr wird etwa 4 *cm* hoch mit extrahirter Watte gefüllt und mit einer Saugflasche verbunden. Um die Watte sammt dem festen Rückstand bequem entfernen zu können, wird durch den engen Theil vor dem Einlegen der Watte ein starker Platindraht, der oben zu einer flachen Spirale gedreht ist, eingeführt.

Die Watte wird gut angesaugt und alsdann die zu filtrirende Flüssigkeit eingegossen. Im Filtrat sollen sich die Bestandtheile Benzol und Wasser oder Petroleumäther und Wasser leicht trennen, so dass sie bequem von einander geschieden werden können.

Ueber neuere spectrophotographische Apparate nach V. Schumann berichtet C. Leiss [2]). Da die eingehende Beschreibung dreier verschiedener Vorrichtungen zur photographischen Aufnahme des ultravioletten Spectralgebiets, welche ausserdem zur directen oder ocularen Beobachtung und zur Messung der Spectren dienen, einen kürzeren Auszug nicht zulässt, so muss ich mich damit begnügen, hier auf das Original zu verweisen.

Einen Apparat zur spectroskopischen Untersuchung von Gasen hat M. Berthelot [3]) construirt. Der Verfasser benutzt zu Vorlesungszwecken ein Barometerrohr von 80 *cm* Länge, auf das am oberen Ende ein kurzes Rohr aufgesetzt ist, welches in der Mitte eine capillare Einschnürung enthält.

Dieses obere Rohr ist an beiden Enden mit Hähnen versehen, welche gestatten, es von dem Barometerrohr, respective der äusseren Luft, abzusperren. In jede der beiden Erweiterungen des oberen Röhrchens ist ein Platindraht eingeschmolzen. Taucht man das ganze Rohr unter Quecksilber, schliesst den oberen Hahn und hebt nun das Rohr, so entsteht oben ein Torricelli'sches Vacuum. Lässt man nun eine Blase des zu untersuchenden Glases am unteren Ende des Barometerrohres eintreten, so gelangt sie in den oberen Raum, wird dort entsprechend verdünnt und kann nun nach dem Schliessen des unteren

---

1) The Journal of the American chemical Society **18**, 1104.

2) Zeitschrift f. Instrumentenkunde **17**, 321.

3) Annales de Chimie et de Physique [7. Serie] **11**, 43.

Hahnes zur spectroskopischen Untersuchung dienen, indem man mittelst der beiden Drähte einen Inductionsstrom durch das Gas leitet.

Da dieser Apparat aber zerbrechlich ist, eine sehr tiefe Quecksilberwanne und ausgezeichnet schliessende Hähne erfordert, so gibt Berthelot speciell zur praktischen Verwerthung bei der Analyse von Gasen folgenden einfachen Apparat an.

Eine 10—12 *cm* lange, 7—15 *mm* weite, oben zugeschmolzene, unten offene Glasröhre dient zum Auffangen des Gases. In dieselbe ist oben ein Platindraht vertical eingeschmolzen. Durch einen am unteren Ende eingesetzten, mit einer seitlichen Rinne versehenen Korkstopfen hindurch kann man den einen Schenkel eines heberförmig gebogenen Capillarrohres in das Gasauffangerohr einführen. Durch dieses Capillarrohr geht der ganzen Länge nach ein Platindraht, welcher am oberen Ende des in das Gasauffangerohr einzuführenden Schenkels so in das Capillarrohr eingeschmolzen ist, dass dieses gleichzeitig oben abgeschlossen ist.

In das mit Quecksilber ganz gefüllte Rohr bringt man einige Cubikcentimeter oder Zehntelcubikcentimeter Gas, führt das Capillarrohr ein, bringt das Gas durch Herausziehen aus dem Quecksilber auf die gewünschte Verdünnung, verbindet beide Drähte mit dem Inductionsapparat, beobachtet durch das Spectroskop und kann nun leicht durch Verschieben des Capillarrohrs nach oben oder unten, sowie durch Reguliren des Inductionsapparates das Spectrum auf die gewünschte Schärfe einstellen.

Ueber sogenannte Compensationsthermometer, welche O. Schott vorgeschlagen hat, berichtet W. Hoffmann [1]). Durch Einschmelzung eines Glasstäbchens aus gewöhnlichem Thermometerglas in das Quecksilbergefäss eines Thermometers aus Jenaer Normalglas oder Borosilicatglas ist es Schott gelungen, Thermometer von ganz minimaler thermischer Nachwirkung herzustellen. Wählt man zwei Glassorten von gleichen Ausdehnungscoëfficienten, aber ungleicher thermischer Nachwirkung, so wird bei richtiger Wahl des Volumenverhältnisses zwischen Quecksilbergefäss und Stift der Rauminhalt des Quecksilbergefässes fast völlig von der thermischen Nachwirkung befreit, denn der unmittelbar nach einer Erhitzung eingetretenen Volumvermehrung des Kugelraums wirkt die eben so grosse Volumvermehrung des kleinen Stiftes aus Glas mit stärkerer thermischer Nachwirkung compensirend entgegen. Die

---

1) Zeitschrift f. Instrumentenkunde **17**, 257; vom Verfasser eingesandt.

Einschmelzung des Stiftes muss so ausgeführt werden, dass an der Einschmelzstelle keine scharfen Winkel entstehen, weil solche in Folge der Capillardepression von dem Quecksilber nicht erfüllt werden würden. Hinsichtlich der eingehenden Prüfung der neuen Thermometer und der erzielten Resultate, die den Beweis für den Fortschritt in der angegebenen Richtung liefern, kann ich nur auf das Original verweisen.

Ein Temperaturregulator, den Gouy [1]) construirt hat, ist ein Alkohol-Quecksilberthermometer und besteht aus einem kürzeren, oben geschlossenen Rohr, welches unten in eine 0,4 bis 0,5 *mm* weite und längere, aufwärts gebogene und oben offene Capillare ausgezogen ist. Der weitere Theil ist fast ganz mit Alkohol gefüllt, und nur ein kleiner Theil enthält Quecksilber, das auch fast gänzlich die Capillare füllt. In die Letztere ist, nicht weit von dem oberen offenen Ende, ein Metalldraht eingeschmolzen, während ein zweiter Metalldraht direct in die Oeffnung eingeführt ist.

Die Vorrichtung wird so in das Heizbad eingesetzt, dass nur ein kleiner Theil des Alkohols erwärmt wird. Steigt das Quecksilber in der Capillare bis zum oberen Metalldraht, so wird dadurch ein elektrischer Strom geschlossen, durch den auf elektromagnetischem Wege die Heizlampe ausgelöscht wird. In dem speciellen Falle, den der Autor angibt, dient als Heizquelle eine elektrische Glühlampe, die, in ein Messingrohr eingeschaltet, in das Flüssigkeitsbad eingesenkt wird. Gibt man dem mit Alkohol gefüllten Rohre dadurch eine möglichst grosse Oberfläche, dass man es spiralförmig biegt, so lässt sich die Temperatur auf 0,001^{0} genau einhalten.

Eine modificirte Waschflasche beschreibt J. Walter [2]). Zur besseren Trocknung der aufsteigenden Gasblasen hat der Verfasser das in die Flüssigkeit eintauchende Rohr unten kurz aufwärts gebogen und mit einem beiderseits offenen Schlangenrohr umgeben, welches an das senkrechte Rohr angeschmolzen ist. Das untere Ende des Schlangenrohres ist glockenförmig erweitert und steht über der Mündung des unteren ausgezogenen Endes des senkrechten Rohres. Die Blasen werden so gezwungen, durch das gewundene Rohr zu gehen und schieben immer ein Flüssigkeitssäulchen vor sich in die Höhe, das die Glaswand gleichmässig benetzt. Der so zurückzulegende Weg der Gasblasen bis zur

---

[1]) Journal de Physique **6**, 479; durch Zeitschrift f. Instrumentenkunde **17**, 346.
[2]) Journal f. praktische Chemie [N. F.] **55**, 507.

Austrittsöffnung beträgt das Dreifache wie bei den gewöhnlichen Flaschen.

Die Flüssigkeit in der Flasche kann entweder über das obere Ende der Schlange reichen oder man kann auch nur so viel eingiessen, dass nur das untere Viertel der Flasche gefüllt ist.

Zur Verringerung der Zerbrechlichkeit von Kochflaschen, Retorten u. s. w. empfiehlt Outerbridge [1]), die dem Feuer ausgesetzte Seite mit einem galvanischen Ueberzug von Kupfer oder Silber zu versehen, um dadurch die Wärmeleitung zu erhöhen.

Zur Herstellung solcher galvanischer Metallschichten wird das Glas mit einer dünnen Collodiumschicht überzogen, diese mit Silbernitrat getränkt und letzteres reducirt, wodurch eine für das elektrolytische Bad geeignete Leitfläche erzielt wird.

Ueber die Prüfung von Bleiacetat berichtet A. Schneider [2]). Gelegentlich der Untersuchung eines blau gefärbte Krystalle enthaltenden Bleiacetats (welches sich jedoch schliesslich als durch Berlinerblau verunreinigt zeigte) prüfte der Verfasser mittelst verschiedener Reagentien auf Kupfer und zwar mit Natronlauge, Natronlauge und Weinsäure, Natriumcarbonat, Ammoniak, Ferrocyankalium, Ferrocyankalium und Magnesiumsulfat. Die Anwendung von Weinsäure neben Natronlauge hat sich vortheilhaft erwiesen, weil das entstehende Tartrat das Kupfer in Lösung hält und die über dem weissen Niederschlag stehende Flüssigkeit blau färbt.

Die Anwendung von Magnesiumsulfat hat sich ebenfalls als eine praktische Neuerung erwiesen. Man fällt das Blei als Sulfat und kann in der über dem Niederschlag befindlichen klaren Flüssigkeit die kleinsten Mengen von Kupfer nachweisen.

Folgende Zahlen geben die von Schneider gefundenen Empfindlichkeitsgrenzen:

Natronlauge	1 : 250
„ und Weinsäure	1 : 300
Natriumcarbonat	1 : 300
Ammoniak	1 : 1000
Ferrocyankalium	1 : 2000
„ und Magnesiumsulfat	1 : 4000

---

1) Pharm. Post; durch Pharm. Centralhalle **36**, 557.

2) Pharm. Centralhalle **36**, 550.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Weber.

Zur Trennung des Tellurs vom Antimon kann man nach zwei verschiedenen Methoden verfahren.

Die erste beruht auf der Fällbarkeit des Tellurs in salzsaurer Lösung durch Schwefeldioxyd dieselbe ist jedoch nicht einwandfrei, da ein Theil des vorhandenen Antimons stets mit gefällt wird, selbst wenn die Menge der freien Salzsäure eine sehr grosse (bis 20 %) ist. H. Rose[1]) schlägt deshalb vor, die Lösung mit Weinsäure zu versetzen, doch wird auch hierdurch das Mitfallen des Antimons nicht verhindert.

Nach der zweiten Methode von F. Wöhler[2]) werden die fein gepulverten Tellurerze mit verkohltem Weinstein unter Luftabschluss einige Stunden im Tiegel geglüht, der Rückstand wird mit Wasser ausgezogen und das in Lösung übergegangene Tellurkalium durch Einblasen von Luft zersetzt; hierdurch wird das Tellur in metallischem Zustande abgeschieden. Dieses Verfahren kann keine guten Resultate geben, da das Telluralkali so zersetzlich ist, dass es kaum möglich sein wird, die Schmelze zu extrahiren und den kohlehaltigen Rückstand auszuwaschen ohne dass durch Abscheidung von Tellur Verlust eintritt.

W. Muthmann und E. Schröder[3]) gründen daher eine neue Methode auf die leichte Zersetzlichkeit des Schwefeltellurs und die Unlöslichkeit des entstehenden Tellurs in Salzsäure, deren Gehalt an HCl 20 % nicht übersteigt, während Antimonsulfid sich unter diesen Bedingungen auflöst.

Zur Ausführung wird die mit Weinsäure versetzte salzsaure Lösung der beiden Oxyde durch mehrstündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff völlig gefällt und der ausgewaschene Niederschlag mit Schwefelkaliumlösung in der Wärme digerirt; es geht dann alles, das Tellur als Sulfotellurit, in Lösung über. Die Lösung, welche nicht zu viel überschüssiges Schwefelkalium enthalten darf, wird nun unter Umrühren in heisse, 20procentige Salzsäure, die ebenfalls Weinsäure enthält, eingegossen und einige Zeit digerirt, bis der Niederschlag flockig geworden ist und sich völlig abgesetzt hat. Man filtrirt sodann, wäscht zunächst den Nieder-

---

1) Handbuch der analyt. Chemie, 6. Aufl., Bd. II, S. 438.

2) Mineralanalyse in Beispielen, 2. Aufl., S. 109.

3) Zeitschrift f. anorgan. Chemie 14, 432.

schlag auf dem Filter noch zweimal mit heisser Salzsäure, sodann mit weinsäurehaltigem Wasser, bis das Filtrat kein Antimon mehr enthält, und bestimmt die so getrennten Metalle nach den gewöhnlichen Methoden. Den Tellur und Schwefel enthaltenden Niederschlag muss man in rauchender Salpetersäure lösen und das Tellur als Metall oder als Dioxyd wägen.

Die mitgetheilten Beleganalysen sind relativ sehr befriedigend.

Ueber das Verhalten der verschiedenen Arten von Kieselsäure zu kaustischen und kohlensauren Alkalien haben G. Lunge und C. Millberg[1]) eine ausführliche Arbeit veröffentlicht.

Zur Trennung der amorphen, aus Silicaten abgeschiedenen Kieselsäure von der quarzartigen Kieselsäure wird von H. Rose[2]) und von R. Fresenius[3]), sowie von verschiedenen anderen Autoren die Behandlung mit einer kochenden Lösung von kohlensaurem Alkali vorgeschrieben, durch welche die amorphe Kieselsäure vollständig gelöst und der Quarz nur wenig angegriffen wird.

W. Michaëlis[4]), welcher sich in mehreren Arbeiten mit dieser Methode beschäftigt hat, verwirft die Trennung der beiden Arten von Kieselsäure mit Natriumcarbonatlösung und schlägt vor, die Trennung durch Erhitzen mit 10procentiger Kali- oder Natronlauge im Wasserbade vorzunehmen. Michaëlis bestreitet, dass die amorphe Kieselsäure von Natriumcarbonatlösung vollständig aufgenommen wird und behauptet im Gegensatz zu allen früheren Angaben, dass kaustische Alkalien auf den Quarz ohne Einwirkung sind.

Die von anderer Seite beobachtete Löslichkeit des Quarzes in kaustischen Alkalien sucht Michaëlis darauf zurückzuführen, dass das feine Quarzpulver bei dem Auswaschen leicht mit durch das Filter geht.

Lunge und Millberg, welche durch die Behauptungen von Michaëlis zu ihrer Arbeit veranlasst worden sind, bezeichnen auf Grund ihrer zahlreichen Versuche die von Michaëlis vorgeschlagene Methode als vollständig unbrauchbar und sprechen sich für die Trennung mit Natriumcarbonatlösung aus, da diese Methode, wenn sie auch keine

---

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1897, S. 393 und 425; von den Verfassern eingesandt.

2) H. Rose, Handbuch der anal. Chem., 6. Aufl., Bd. I, S. 751.

3) R. Fresenius, quant. Anal., 6. Aufl., Bd. I, S. 207 und Bd. II, S. 338.

4) Chemiker-Zeitung **19**, 1422, 2002 und 2296.

vollkommene ist, doch ganz brauchbare Resultate ergibt. Nur bei den Opalen, namentlich wenn dieselben durch Basen verunreinigt sind, lässt sich nach keiner der beiden Methoden eine irgend genaue Trennung von Quarz und Opal ausführen.

Aus den Versuchen von Lunge und Millberg geht hervor, dass sich quarzartige Kieselsäure im Zustande sehr feiner Vertheilung in heissen Lösungen von Aetzalkali ziemlich leicht löst und selbst Lösungen von Alkalicarbonaten durchaus nicht widersteht, während relativ gröberes, aber immerhin doch schon durch feinste Gaze gebeuteltes Pulver, den Alkalicarbonaten vollkommen Widerstand leistet und auch in Aetzalkalien nur spärlich löslich ist. Wenn staubfeinstes Pulver zugegen ist, wie es durch Schlämmen der gebeutelten Probe erhalten wird, geht ein wenig Quarz schon bei viertelstündiger Digestion auf dem Wasserbade mit 5 procentiger Sodalösung in diese über und selbst eine nur 1 procentige Lösung wirkt noch sehr merklich ein. Ist jedoch nicht mehr solches »staubfeines« Pulver vorhanden, als man beim gewöhnlichen Pulverisiren und Beuteln durch feinste Beutelgaze erhält, so ist der durch Behandlung mit 5 procentiger Sodalösung entstehende Fehler so gering, dass er meist vernachlässigt werden kann.

Dem von Michaëlis erhobenen Einwurf, dass die bei der Behandlung von feinem Quarz mit alkalischen Laugen im Filtrate gefundene Kieselsäure in fester Form durch das Filter gegangen ist, begegneten die Verfasser dadurch, dass sie bei dem Auswaschen concentrirte Chlornatriumlösung verwendeten.

Von ähnlicher Bedeutung wie die Korngrösse ist auch die Temperatur bei Anwendung der Lösungsmittel. Beim Kochen löst sich durchgängig in derselben Zeit etwa dreimal so viel Substanz als bei der Digestion auf dem Wasserbade. Das feinste Quarzpulver lässt sich beim Kochen mit kaustischem Alkali vollständig in Lösung bringen.

Lösungen von Natronhydrat und Natriumcarbonat erweisen sich von etwas stärkerer Wirkung als gleich starke Lösungen der Kaliumverbindungen.

Die aus ihren Verbindungen abgeschiedene Kieselsäure löst sich als Hydrat in lufttrockenem Zustande, sowie nach dem Trocknen bei 100, 200 oder 300° C., in Natriumcarbonatlösung beim Kochen leicht und vollständig. Kieselsäure, welche durch heftiges Glühen des Hydrats über der Gebläseflamme erhalten wurde, erforderte dagegen zur voll-

ständigen Lösung ein dreimal wiederholtes Kochen mit einer 5 procentigen Natriumcarbonatlösung.

Bei der Analyse der Silicate kann man daher nach dem Aufschliessen der feinst gebeutelten Mineralien durch Salzsäure und Trocknen des Abdampfungsrückstandes bei 110° C., die quarzartige von der aus Silicaten abgeschiedenen Kieselsäure durch viertelstündige Behandlung mit 5 procentiger Natriumcarbonatlösung trennen. Bei Anwendung von gemischt körnigem (nur gebeuteltem) Mineral wird der hierbei entstehende Fehler 0,2 % der Gesammtkieselsäure nicht überschreiten und die abgeschiedene (verbindungsfähige) Kieselsäure entsprechend zu hoch, der Quarz zu niedrig erscheinen. Die durch Salzsäure nicht aufschliessbaren Silicate bleiben natürlich bei dem Quarz zurück.

Das Auswaschen des Quarzes erfolgt zweckmässig anfangs mit heisser verdünnter Sodalösung und später unter Zusatz von Alkohol, wodurch jedes Durchgehen von fester Substanz verhindert wird.

Michaëlis hatte als Beweis, dass die Sodalösung unfähig ist grössere Mengen verbindungsfähiger Kieselsäure vollständig zu lösen, die Analyse eines Trasses angeführt, aus welchem durch Auskochen mit Sodalösung nur 1—3 %, durch Digestion mit Kalilauge dagegen über 16 % Kieselsäure in Lösung gingen.

Lunge und Millberg weisen jedoch darauf hin, dass im Trass und in der Puzzolane überhaupt nur wenig oder gar keine freie amorphe verbindungsfähige Kieselsäure vorhanden ist. Dieselben enthalten, neben schwer aufschliessbaren Silicaten und Quarz, als wirksamen Bestandtheil zeolithähnliche Silicate, namentlich ein dem Analcim ähnliches Natrium-Aluminiumsilicat, welches wohl durch Kalilauge, nicht aber durch Natriumcarbonatlösung zersetzt wird.

Zur Bestimmung der wirksamen Kieselsäure in den Trassen und Puzzolanen werden dieselben mit Salzsäure aufgeschlossen, durch Eindampfen und Austrocknen bei 110° C. die Kieselsäure abgeschieden, mit Salzsäure extrahirt und der unlösliche Rückstand durch Kochen mit 5 procentiger Sodalösung in lösliche Silicat-Kieselsäure und ungelöst bleibenden Quarz nebst unaufgeschlossenen Silicaten geschieden.

Neben diesem Verfahren empfehlen Lunge und Millberg zur Beurtheilung der hydraulischen Eigenschaften der Trasse und der Puzzolane zweistündiges Kochen oder sechsstündige Digestion auf dem Wasserbade mit 30 procentiger Kalilauge und Bestimmung der dabei in Lösung gehenden Kieselsäure und Thonerde.

V. Atom- und Aequivalentgewichte der Elemente.

Von

H. Bayerlein.

Das Atomgewicht von Praseodym und Neodym, welche beiden Elemente bekanntlich Auer von Welsbach als Componenten des Didyms erkannt und deren Atomgewicht er zu 143,6 respective zu 140,8, bestimmt hat[1]), ist von Harry C. Jones[2]) neuerdings ermittelt worden[3]).

1. Atomgewicht des Praseodyms.

Als Ausgangsmaterial verwandte H. C. Jones $1^1/_4$ *kg* Praseodym-ammoniumnitrat, welches von anderen seltenen Erden nur geringe Mengen Neodym, Cer und Lanthan enthielt. Um es hiervon zu reinigen wurde die wenig Salpetersäure enthaltende, wässerige Lösung des Doppelsalzes bis zur Bildung von Krystallen eingedampft. Die nach dem Abkühlen ausgeschiedenen Krystalle, welche die Hauptmenge des Lanthans enthielten, wurden abfiltrirt, das Filtrat wurde nach starkem Ansäuern mit Salpetersäure auf dem Wasserbade so lange eingedampft bis ungefähr zwei Drittel des Salzes ausgefallen waren, durch Filtration wurde das Ausgeschiedene von der an Neodym reichen Mutterlauge getrennt. Hierauf wurde die Salzmasse durch wiederholte fractionirte Krystallisation weiter gereinigt, und zwar wurde 21 mal fractionirt krystallisirt und bei jeder dieser Operationen immer nur die mittelste von 3 Fractionen zur weiteren Reinigung verwandt.

Aus der bei der letzten Krystallisation erhaltenen Mittelfraction wurde das Praseodym, um es von Kalk, Eisen etc. zu befreien, aus salpetersaurer Lösung mit Oxalsäure gefällt. Alle Operationen wurden in Porzellanschalen ausgeführt, die Reagentien gelangten in denkbar reinstem Zustande zur Verwendung.

Zur Fällung des Praseodyms als Oxalat wurde die verdünnte Lösung des Praseodym-Ammoniumnitrats unter Umrühren in heisse verdünnte Oxalsäure eingegossen. Das abfiltrirte und ausgewaschene Praseodymoxalat zeigte bei der spectroskopischen Prüfung noch Spuren von Neodym, Cer und Lanthan.

---

1) Vergl. Monatshefte für Chemie **6**, 477.

2) American chemical Journal **20**, 345.

3) Auf die ausführliche Litteraturübersicht über die Bestimmung des Atomgewichts des Didyms, welche H. C. Jones (l. c.) gibt, sei hier nur verwiesen.

Die auf spectroskopischem Wege ausgeführte Bestimmung des vorhandenen Neodyms in dem Praseodymsalz ergab 0,06 % und konnte daher vernachlässigt werden.

Um die noch vorhandenen Cerspuren zu entfernen wurde das Praseodymoxalat durch Glühen in einem Platintiegel in Oxyd übergeführt, dieses in Salpetersäure gelöst, der Ueberschuss an Säure durch Abdampfen entfernt und die Lösung in sehr viel heisses Wasser gegossen, wobei sich das Cer als basisches Nitrat abschied. Diese Reinigung wurde so oft wiederholt, bis die Lösung des Nitrats beim Eingiessen in viel Wasser vollkommen klar erschien.

Aus dieser Lösung des Praseodymnitrats wurde durch Eindampfen unter Zusatz von Ammoniumnitrat wieder das Doppelsalz dargestellt und, um es von Lanthan zu befreien, aus stark salpetersaurer Lösung wiederholt umkrystallisirt. Aus dem so gereinigten Präparat wurde das Praseodym nun nochmals mit Oxalsäure aus salpetersaurer Lösung wie oben angegeben gefällt, das erhaltene Oxalat wurde durch Glühen in Oxyd übergeführt, und dieses spectralanalytisch geprüft. Es enthielt von Verunreinigungen nur noch Spuren Lanthan. Seine Zusammensetzung entsprach der Formel $Pr_4 O_7$. Dieses Superoxyd lässt sich durch Glühen im Wasserstoffstrom in das Sesquioxyd $Pr_2 O_3$ überführen und aus diesem synthetisch das Sulfat $Pr_2 (SO_4)_3$ darstellen.

Da nach den Versuchen von Jones die Ermittelung der Schwefelsäure in diesem Sulfat durch Fällen mit Chlorbaryum keine zu einer Atomgewichtsbestimmung brauchbaren Resultate lieferte, wurde eine gewogene Menge des Superoxyds in einem Porzellanschiffchen in einer Verbrennungsröhre durch Glühen im gereinigten und getrockneten Wasserstoffstrom zu Sesquioxyd reducirt. Das im Wasserstoffstrom erkaltete Product wurde in einen Platintiegel gebracht, der sich in einem verschliessbaren Wägegläschen befand und nun die zur Atomgewichtsbestimmung verwandte Menge des Sesquioxyds darin gewogen.

Zur Ueberführung in das Sulfat wurde in den Tiegel ein Ueberschuss von rückstandsfreier Schwefelsäure gegeben und der Tiegel in einem Luftbad bei allmählich gesteigerter Temperatur bis über den Siedepunkt der Schwefelsäure so lange erhitzt, bis keine Gewichtsabnahme mehr beobachtet wurde. Vor der Wägung wurde der Tiegel so rasch wie möglich aus dem Luftbad in das Wägegläschen gebracht, dieses verschlossen und in einem Exsiccator über Phosphorpentoxyd erkalten gelassen.

In nachstehender Tabelle sind die Resultate von 12 Versuchen zusammengestellt.

Nr.	Angewandtes Praseodym-oxyd Pr_2O_3 g	Erhalten Praseodym-sulfat $Pr_2(SO_4)_3$ g	Gehalt an Schwefel-säure $3SO_3$ g	Atomgewicht des Praseodyms	
				Sauerstoff = 16 Schwefel = 32,07	Sauerstoff = 15,88 Schwefel = 31,83.
1	0,5250	0,9085	0,3835	140,42	139,37
2	0,6436	1,1135	0,4699	140,50	139,45
3	0,7967	1,3788	0,5821	140,38	139,33
4	0,7522	1,3018	0,5496	140,38	139,33
5	0,7788	1,3473	0,5685	140,53	139,48
6	0,6458	1,1172	0,4714	140,54	139,49
7	0,6972	1,2062	0,5090	140,51	139,46
8	0,7204	1,2464	0,5260	140,49	139,44
9	0,8665	1,4990	0,6325	140,54	139,49
10	0,6717	1,1624	0,4907	140,40	139,35
11	0,7439	1,2873	0,5434	140,42	139,37
12	0,6487	1,1224	0,4737	140,47	139,42
Summe:	8,4905	14,6908	6,2003		

Aus diesen Versuchen ergibt sich im Mittel das Atomgewicht des Praseodyms zu **140,46** wenn O = 16 und zu **139,41** wenn O = 15,88, mit einer Differenz zwischen dem höchsten und niedrigsten gefundenen Werth von 0,16. Aus der Gesammtmenge des angewandten Oxyds und dem daraus erhaltenen Sulfat berechnet sich das Atomgewicht des Praseodyms zu **140,47**, respective **139,41**.

Das bei der Reduction im Wassersoffstrom erhaltene Sesquioxyd enthielt stets eine geringe Menge von occludirtem Wasserstoff, welche aber so minimal war, dass sie nicht berücksichtigt wurde.

Jones hält den für das Praseodym gefundenen Werth für nicht mehr als 0,2 Einheiten abweichend von dem wahren Atomgewicht.

2. Atomgewicht des Neodyms.

Zur Bestimmung des Atomgewichts des Neodyms dienten circa 2 *kg* von Neodymammoniumnitrat, welches neben etwas Praseodym Spuren von Lanthan enthielt. Die Reindarstellung des Präparates wurde, wie beim Praseodym angegeben, durch 27 mal wiederholte fractionirte Krystallisation vorgenommen. Die Mittelfraction der letzten Krystallisation wurde in Wasser gelöst, die Lösung stark mit Salpetersäure angesäuert und das Neodym in analoger Weise wie das Praseodym durch Oxalsäure gefällt.

Das erhaltene Oxalat wurde durch Glühen in Neodymoxyd übergeführt und dieses wie das Praseodym von Lanthan gereinigt. Da es nicht möglich war das in dem Neodymammoniumnitrat enthaltene Praseodym vollständig zu entfernen, so wurde dessen Menge spectralanalytisch bestimmt. Es ergab sich, dass in dem Neodymdoppelsalz 1,6 % Praseodymammoniumnitrat enthalten waren.

Die salpetersaure Lösung des Neodymammoniumnitrats wurde nun wieder mit Oxalsäure gefällt, das Oxalat durch Glühen in einem Platintiegel über dem Gebläse in Oxyd verwandelt und dieses spectralanalytisch auf Verunreinigungen, besonders auf Thorerde geprüft. Ausser dem oben schon erwähnten Gehalt an Lanthan erwies sich das Präparat vollkommen rein.

Die Eigenschaften dieses Oxydes von der Zusammensetzung Nd_2O_3 stimmten vollkommen mit den von Auer von Welsbach angegebenen überein.

Bei der Ausführung der Bestimmung des Atomgewichts des Neodyms unterblieb die Reduction im Wasserstoffstrom, da das Neodym kein Superoxyd bildet. Die zur Bestimmung verwandte Menge des aus dem Oxalat erhaltenen Oxydes wurde kurz vor der Wägung nochmals in einem Platintiegel geglüht und im Exsiccator über Phosphorpentoxyd erkalten gelassen. Die synthetische Darstellung des Sulfats wurde wie beim Praseodym angegeben ausgeführt.

12 Versuche lieferten die in nachstehender Tabelle zusammengestellten Daten.

Nr.	Angewandtes Neodymoxyd Nd_2O_3 *g*	Erhalten Neodymsulfat $Nd_2(SO_4)_3$ *g*	Gehalt an Schwefelsäure $3SO_3$ *g*	Atomgewicht des Neodyms: Sauerstoff = 16, Schwefel = 32,07	Atomgewicht des Neodyms: Sauerstoff = 15,88, Schwefel = 31,83
1	0,8910	1,5296	0,6386	143,58	142,50
2	0,7880	1,3530	0,5650	143,51	142,43
3	0,9034	1,5509	0,6475	143,57	142,49
4	0,7668	1,3166	0,5498	143,51	142,43
5	0,8908	1,5296	0,6388	143,49	142,41
6	0,8848	1,5194	0,6346	143,46	142,38
7	0,8681	1,4903	0,6222	143,57	142,49
8	0,8216	1,4103	0,5887	143,62	142,54
9	0,8531	1,4646	0,6115	143,56	142,48
10	0,8711	1,4957	0,6246	143,50	142,43
11	0,8932	1,5332	0,6400	143,62	142,54
12	0,8893	1,5268	0,6375	143,55	142,47
Summe:	10,3212	17,7200	7,3988		

Das Mittel aus diesen 12 Einzelversuchen, und der aus der Gesammtmenge des angewandten Oxyds und des hieraus gewonnenen Sulfats sich ergebende Werth liefern übereinstimmend die Zahl 143,55 wenn O = 16 und 142,47 wenn O = 15,88. Die Differenz zwischen dem höchsten und niedrigsten Werth beträgt 0,16. Nach der Correctur der obigen Zahlen, welche der Gehalt des Neodyms an Praseodym erfordert, berechnet sich das Atomgewicht des Neodyms zu **143,6**, beziehungsweise zu **142,52**.

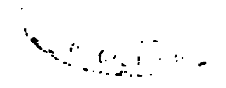
Diese von Jones gefundenen Werthe sind den von Auer von Welsbach angegebenen gerade entgegengesetzt.

	für Praseodym	für Neodym[1]
Auer von Welsbach fand	143,6	140,8
Jones fand	140,45	143,6.

[1]) Vergl. hierzu P. Schützenberger, diese Zeitschrift **35**, **645** (1896).

Berichtigung.

Im Jahrgang **37** dieser Zeitschrift S. 497 letzte Zeile des **Textes** lies: „Sté an. mét. de Prayon“ statt „Sté au. mét. de Prayer“.



Weinstatistik für Deutschland.

X.

Am 10. und 11. Juli 1897 fand in Stuttgart unter dem Vorsitz des Herrn Hofrath Hilger eine Sitzung der Commission zur Bearbeitung der chemischen Weinstatistik für Deutschland statt. Als Vertreter des Kaiserlichen Gesundheitsamtes nahm Herr Regierungsrath Professor Dr. von Buchka an den Verhandlungen theil. Von Mitgliedern der Commission waren anwesend die Herren Prof. Abel, Prof. Barth, Dr. W. Fresenius, Dr. Gantter, Dr. Mayrhofer, Dr. Möslinger, Geheimer Hofrath Nessler, Dr. Omeis, Dr. Weller, als Schriftführer Hr. Dr. Mai.

Seinen Austritt aus der Commission hat Herr Dr. Kayser erklärt.

Der Vorsitzende gedenkt mit warmen Worten des verstorbenen Herrn Geh. Hofrath Fresenius, dessen lebhaftes Interesse an den Arbeiten der Commission er hervorhebt. Die Versammlung erhebt sich zu Ehren seines Andenkens von den Sitzen.

Die Besprechung der Resultate der Untersuchung von 1896er Mosten und Weinen, welche nachstehend ausführlich mitgetheilt sind, gab Gelegenheit die Erfahrung der Mitglieder namentlich in Bezug auf die Säureverminderung während des Reifens und Lagerns der Weine mitzutheilen. Bei dieser Gelegenheit wurde beschlossen die nunmehr wieder gesammelten Erfahrungen in ähnlicher Weise wie nach den ersten 4 Veröffentlichungen zusammenfassend zu bearbeiten.

Insbesondere sollen dabei der Gesammtgehalt an freier Säure, sowie die Mengenverhältnisse der einzelnen Säurebestandtheile Berücksichtigung finden, und zwar auf Grund der Befunde an Gesammtsäure, flüchtiger Säure, gesammter Weinsäure und Alkalinität der Asche.

Barth macht gelegentlich seiner Angaben auf die ausserordentlich niedrigen Phosphorsäurewerthe speciell gewisser Elsässer Weine aufmerksam.

Ausführlich wurden besprochen die Frage der Beurtheilung der Weine in Bezug auf ihren Gehalt an flüchtiger Säure nach einem Referat von Möslinger und die Beurtheilung der Süd- und Süssweine nach einem Referat von W. Fresenius. Da diese Verhandlungen gewissermaassen Vorbesprechungen waren, auf Grund deren die definitiven Beschlüsse der 16. Versammlung der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie in Landshut gefasst wurden, so sei hier nur auf diese[1]) hingewiessen.

Als neu in die Commission aufzunehmendes Mitglied wurde Herr Dr. Schnell in Trier gewählt.

Am 24. und 25. Juni 1898 tagte die Weinstatistik-Commission in Metz und besprach die Erfahrungen, welche bei der Untersuchung der 1897er Moste und Weine gemacht wurden. Ueber diesen Theil der Verhandlungen soll in der nächsten Veröffentlichung zugleich mit der

[1]) Bericht über diese Versammlung. Siehe Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **4**, 282 und vergl. auch diese Zeitschrift **37**, 197, 199 u. 202 (1898).

Angabe der Untersuchungsergebnisse berichtet werden. Die Versammlung befasste sich dann mit der Besprechung der Weinfrage im Allgemeinen und speciell mit der Frage der Abschaffung, beziehungsweise der engeren Begrenzung, der Grenzzahlen.

Die bei dieser Gelegenheit gefassten Beschlüsse, denen sich auch die freie Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie auf ihrer 17. Versammlung in Speyer am 2. und 3. September 1898 angeschlossen hat, sind die folgenden:

»1. Die Commission zur Bearbeitung der Weinstatistik erklärt sich einstimmig gegen die von verschiedenen Seiten befürwortete Abschaffung der sogenannten Grenzzahlen, da diese bestimmte und sachlich ganz richtige Anhaltspunkte für eine einheitliche Beurtheilung des Weines bilden und als solche für den Verkehr mit Wein unentbehrlich geworden sind, und da ferner in der Aufstellung solcher Grenzzahlen die einzige Möglichkeit liegen dürfte, ohne behördliche Kellercontrole einer übermässigen Verlängerung der Weine wirksam entgegenzutreten.

2. Auch eine Aenderung jener Grenzzahlen, sei es durch deren allgemeine Erhöhung, sei es durch eine Festsetzung in verschiedener Höhe nach Maassgabe einzelner, bestimmt abgegrenzter Weinbaubezirke hält die weinstatistische Commission nicht für angezeigt.

3. Ebenso bestimmt, wie die Commission sich gegen die Beseitigung der Grenzzahlen ausspricht, wendet sie sich aber auch gegen die viel verbreitete missverständliche Ueberschätzung der Grenzzahlen.

In Bestätigung der schon im Jahre 1892 in Mainz, sowie der 1896 in Wiesbaden gefassten Beschlüsse, betont sie auf's Entschiedenste, dass es dem Sinne des Weingesetzes vollständig zuwider läuft, die Grenzzahlen als einziges Kriterium der Zulässigkeit eines Weines anzusehen, sondern, dass die Grenzzahlen überhaupt nur heranzuziehen sind, wenn die Voraussetzung zutrifft, dass das zu beurtheilende Getränk Wein im Sinne des § 3 des Gesetzes vom 20. April 1892 ist.

Es genügt deshalb zur Beurtheilung eines Weines durchaus nicht, nur die drei, in der Bekanntmachung des Bundesraths vom 29. April 1892 aufgeführten Zahlen zu bestimmen, sondern es muss eine ausführliche Analyse der Beurtheilung zu Grunde gelegt werden.

4. Die Commission erblickt einen aussichtsvollen Weg zur Beseitigung vorhandener Missstände und namentlich zur Verhütung des Missbrauchs der Grenzzahlen in dem Ausbau der wissenschaftlichen Grundlagen für die Beurtheilung der Weine, und zwar zunächst in folgenden Richtungen:

A. Den wichtigsten und entscheidenden Grund für die Zulässigkeit des Gallisirens bildet die Nothwendigkeit einer Herabsetzung übermässig hoher Säure im Wein. Umgekehrt muss daher eine zu weit gehende Verminderung der Säure als ein brauchbares Merkmal dafür angesehen werden, dass gelegentlich der Zuckerung eine übermässige und daher im Sinne des Gesetzes unzulässige Vermehrung stattgefunden hat.

Auf Grund der diesbezüglichen Ausführungen von Dr. Möslinger und der vorgenommenen Sichtung des gesammten statistischen Materials gelangt die Commission zu dem Vorschlage, neben der Begrenzung von

Extract, Mineralstoffen und Extractrest auch eine gesetzliche Begrenzung des Säuregehaltes auf folgender Grundlage als wünschenswerth hinzustellen:

»Bei Wein, der nach seiner Benennung einem inländischen Weinbaugebiete entsprechen soll, darf durch den Zusatz wässeriger Zuckerlösung der nach Abzug des sauren Antheiles der Weinsäure (d. h. der gesammten freien Weinsäure und der Hälfte der halbgebundenen Weinsäure) und nach Abzug der auf Weinsäure umgerechneten flüchtigen Säure verbleibende Gehalt an freier Säure nicht unter 0,28 g in 100 cc Wein herabgesetzt werden, sofern der Gesammtgehalt an Extract nicht wenigstens 1,7 g in 100 cc beträgt«.

Durch eine derartige Bestimmung würden nicht bloss die einfach überstreckten Weine, sondern auch die grosse Mehrzahl der Trester-, Hefen-, Rosinen- und Kunstweine, sowie der durch Verschnitt mit letzteren »analysenfest« gemachten überstreckten Weine zugleich getroffen werden.

B. Für die Entscheidung der Frage, ob ein nach § 1 des Weingesetzes verbotener Glycerinzusatz vorliegt, sind in früheren Sitzungen der Commission bereits vorläufige Anhaltspunkte aufgestellt worden. Da inzwischen bezüglich des Alkohol-Glycerin-Verhältnisses u. s. w. auch bei gallisirten Weinen genügende Erfahrungen vorliegen, so fasst die Commission nunmehr folgenden Beschluss:

Als mit Glycerin versetzt ist ein Wein zu beanstanden, wenn bei einem 0,5 *g* in 100 *cc* übersteigenden Gesammtglyceringehalt a) der Extractrest nach Abzug der nicht flüchtigen Säure zu mehr als $^2/_3$ aus Glycerin besteht, oder b) das Verhältniss von Glycerin zu Alkohol mehr als 10,5 : 100 und das Gesammtextract nicht mindestens 1,8 in 100 *cc* beträgt.

C. Nach den Ausführungen von Dr. Barth-Colmar wird auch dem folgenden Beurtheilungsprincip zugestimmt:

Weine, welche auf dem Wege anerkannter Kellerbehandlung ausser den Traubensaftbestandtheilen und den Zuckergährungsproducten auch Tresterbestandtheile in ihren Extract aufgenommen haben, müssen schon ohne die aus den Trestern gelösten Bestandtheile den Anforderungen der Bundesrathsbekanntmachung vom 29. April 1892 genügen, und zwar müssen sie in Folge der Tresterauslaugung wenigstens um die fünffache Menge des nachgewiesenen Gerbstoffgehaltes über den untersten Extractgehaltsgrenzen jener Bundesrathsbekanntmachung stehen. Weine, welche diese Anforderung nicht erfüllen, sind zu beanstanden. Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieses Beurtheilungsmodus ist eine hinreichend genaue Gerbstoffbestimmungsmethode.

Die von Barth vorgeschlagene modificirte colorimetrische Methode kann erst auf Grund genauerer Ausarbeitung und nachdem auch anderweitige Erfahrungen über sie vorliegen, definitiv zu diesem Zwecke empfohlen werden.«

Die nachstehende Veröffentlichung enthält Mittheilungen betreffend die 1896er Moste und Weine folgender Weinbaugebiete: **Rheinhessen, Bergstrasse** inclusive **Odenwald** und **Oberhessen. Mosel** und **Saar, Rheinpfalz, Baden, Lindau, Württemberg, Unterfranken, Elsass-Lothringen** und **Schlesien.**

Weinbaubezirk: Rheinhessen.

A. Moste *(a. abgekürzte Untersuchung.)* (Dr. Mayrhofer.) ***Jahrgang 1896.***

Lfde. Nummer	Gemarkung	Lage	Bodenart	Traubensorte	Zeit der Lese	Spec. Gewicht (Grade Oechsle)	Freie Säure ‰
1	Alsheim	Verschieden	Löss	Oesterr., Riesl. u. Tram.	24./X.	69,0	10,5
2	„	„	„	Oesterreicher u. Riesling	27./X.	65,4	9,9
3	„	„	„	„	„	65,9	9,9
4	„	„	—	Gemischt	26./X.	54,3	11,1
5	„	„	—	„	„	59,0	10,6
6	Bechtheim	Lörke	—	Oesterreicher u. Riesling	16./X.	71,8	12,75
7	„	—	—	„	20./X.	49,9	12,6
8*	Bingen	Mehlwag	—	„	12./X.	78	10,0
9*	„	Mittelpfad	—	Gemischt	20./X.	70	8,0
10*	„	Morschfeld	—	„	21./X.	68	10,1
11*	„	—	—	„	„	60	10,4
12*	„	—	—	„	„	68	8,4
13*	„	Eisel	—	„	„	67	12,4
14*	„	Rochusberg	—	Weiss	24./X.	63	11,2
15*	„	Rochusweg	—	„	28./X.	73	10,4
16*	„	Ohligsweg	—	„	„	68	8,6
17*	„	Ohligsberg	—	„	29./X.	59	10,6
18*	„	—	—	„	„	67	9,7
19	Bodenheim	Heyer	Letten und Sand	Riesling	15./X.	90,6	13,12
20	„	—	„	Oesterreicher u. Riesling	17./X.	89,5	12,45
21	„	—	[illegible]	[illegible]	—	76,9	10,05
[illegible]	[illegible]	Leideck	[illegible]	[illegible]	27./X.	[illegible]	[illegible]

23	Bodenheim	—	—	—	30./X.	75,0	8,55
24	"	—	—	—	31./X.	69,1	8,25
25	"	Verschiedene	—	—	6./XI.	68,8	7,65
26	Bornheim	"	—	Gemischt	"	63,0	10,2
27*	Büdesheim	"	—	Frühburgunder	12./IX.	73	12,7
28*	"	"	—	"	15./IX.	65	12,2
29*	"	"	—	"	"	65	13,3
30*	"	"	—	"	19./IX.	63	10,1
31*	"	"	—	Portugieser	1./X.	64	10,6
32*	"	"	—	Weiss, gemischt	21./X.	67	8,4
33*	"	Mauspfad	—	"	23./X.	70	7,8
34*	"	Scharlachberg	—	Oesterreicher u. Riesling	27./X.	83	9,3
35*	"	Acheren	—	Weiss	"	63	9,4
36	Dahlheim	Verschiedene	—	Oesterreicher	21./X.	64	11,85
37	"	"	—	"	21./VIII.	59,5	10,95
38	"	"	—	—	26./X.	78,1	8,4
39	"	"	—	—	"	78,6	9.0
40	"	"	—	—	"	82,7	7,8
41	"	"	—	—	"	56,2	12,6
42	Dexheim	"	—	Gemischt	27./X.	52,5	13,35
43	"	"	—	"	"	51,5	11,4
44	"	"	—	"	23./X.	51,5	11,4
45	Dienheim	"	—	Oesterreicher u. Riesling	27./X.	62.5	9,23
46	Ebersheim	"	—	Oesterreicher	30./X.	63,2	10,5
47	"	"	—	"	31./X.	63,0	11,15
48	"	"	—	"	30./X.	58,3	11,15
49	"	—	—	—	31./X.	60,8	11,63
50	Elsheim	Daub	(Gute Lage)	Oesterreicher	"	54,2	12,2

*) Nach den von der Redaction von Weinbau und Weinhandel freundlichst gemachten Mittheilungen.

Weinbaubezirk: Rheinhessen.
(Dr. Mayrhofer.)

A. Moste *(a. abgekürzte Untersuchung).* ***Jahrgang 1896.***

Lfde. Nummer	Gemarkung	Lage	Bodenart	Traubensorte	Zeit der Lese	Spec. Gewicht (Grade Oechsle)	Freie Säure ‰
51	Elsheim	—	Letten	Oesterreicher	31./X.	61,2	10,1
52	Essenheim	Grossen Berg, Klopp	Schwarzer Grund	Frühburgunder	24./IX.	68,75	12,75
53	"	Trifft	—	Riesling	31./X.	46,7	13,8
54	"	Reiler u. Stadeckerweg	Letten	Gemischt	"	52,5	15,4
55	"	Engelsweg und Trifft	Steinige Letten	Traminer u. Oesterr.	"	59,2	12,8
56	Gau Algesheim	Aus der Krispel	Sand	Portugieser	23./IX.	73,2	8,55
57	"	Kreuz	Letten	rothe Oesterreicher	24./VIII.	67,9	9,75
58	"	Michelskaut	"	Kleinberger	"	56,9	12,45
59	"	Johannisberg	"	Gutedel u. Kleinberger	"	60,4	11,4
60	"	—	—	Riesling	29./X.	69,0	9,6
61	Gau-Bischofsheim	Verschiedene	Lehmboden	Oesterreicher	28./X.	63,4	10,2
62	"	"	"	—	31./X.	66,2	9,75
63*	Gensingen	"	—	Weiss	6./X.	66	10,2
64	Gross-Winternheim	"	Kiesboden	Riesling u. Oesterr.	31./X.	63,25	8,6
65	"	"	"	"	"	74,7	13,0
66	"	Buchdrucker	Letten	Oesterreicher	"	63,25	11,8
67	"	Berg	Letten und Kies	"	"	62,7	11,6
68	"	Steinkaut	Steinig	"	"	66	13,4
69	"	Holzweg	Lehm	"	"	59,2	17,0
70	Guntersblum	Kehl	Löss	Gemischt	26./X.	53,5	13,8
71	"	"	"	"	"	57,4	12,0
72	"	Hohlweg	—	—	28./X.	52,2	12,0

73	Guntersblum	—	—	—	26./X.	55,5	13,95
74	Hahnheim	Knopf	Sand	Oesterreicher	28./X.	67,75	10,4
75	„	Schweinsberg	Schwarzer Letten	„	„	66,0	10,5
76	„	Neuberg	Letten	„	„	57,75	9 9
77	„	Berg	—	„	„	57,5	10,0
78	Harxheim	Bischofsheimerweg	Löss	„	„	70,85	11,0
79	„	Schlossberg	Lehm	„	„	62,85	11,0
80	„	—	—	„	30./X.	61,9	10,5
81	„	Kronenberg	Lehm	„	28./X.	69,85	11,3
82*	Heddesheim	Verschieden	—	—	26./X.	55	12,2
83	Heidesheim	—	—	Frühburgunder	17./IX.	67,8	9,3
84	Hillesheim	Gemischte Lagen	—	Gemischt	27./X.	47,0	13,2
85*	Kempten	Verschiedene	—	Frühburgunder	15./X.	64	13,7
86*	„	—	—	Weiss, gemischt	18./X.	unter 50	11,4—12
87*	„	—	—	„	„	50	12,5—12,8
88*	„	—	—	Weiss mit Ruländer	24./X.	73	7,9
89*	Kemptner Berg	—	—	Riesling	18./X.	73	10,9
90	Ludwigshöhe	Teufelskopf	—	Oesterreicher u. Riesling	19./X.	70,0	12,0
91	Mommenheim	Kreuzweg	Letten	Oesterreicher	28./X.	63,20	10,8
92	„	Hüttweg	Thon, Letten	„	„	57,2	13,6
93	„	Damm	Schwarzer Letten	„	„	67,2	9,2
94	Nieder-Olm	Diebszehner	Kiess und Lehm	„	29./X.	55,5	12,6
95	„	Kuhweg	„	„	„	55,3	13,2
96	„	Ebersheimer-Chausse	Lehm	„	„	54	13,2
97	Nieder-Saulheim	Goldberg	Lehmboden	„	„	54,8	13,5
98	„	Schleiden	Letten (gut)	„	„	57,9	13,8
99	„	Westernberg	„	„	„	60,2	12,7
100	„	Wahlig	„	„	„	57,2	11,8

*) Nach den von der Redaction von Weinbau und Weinhandel freundlichst gemachten Mittheilungen.

Weinbaubezirk: Rheinhessen.

A. Moste *(a. abgekürzte Untersuchung).* (Dr. Mayrhofer.) ***Jahrgang 1896.***

Lfde. Nummer	Gemarkung	Lage	Bodenart	Traubensorte	Zeit der Lese	Spec. Gewicht (Grade Oechsle)	Freie Säure ‰
101	Nierstein	Hipping	Thonschieferboden	Oesterreicher u. Riesling	—	77,2	7,35
102	„	Mockenberg	—	—	—	74,2	8,1
103*	Ockenheim	—	—	Portugieser	21./X.	65,0	13,0
104*	„	Hasenberg	—	Weiss	27./X.	78	8,6
105*	„	Ringzell	—	Tokayer	24./X.	75,5	9,3
106	Odernheim	—	Mittellage	—	23./X.	63,0	10,2
107	Ober-Ingelheim	Verschiedene	—	—	4./XI.	50,2	12,2
108	„	„	—	—	4./XI.	43,6	11,3
109	„	„	—	—	15./IX.	71,5	10,65
110	Oppenheim	Tafelstein	—	Riesling u. Oesterreicher	19./X.	71,5	9,45
111	„	Gartenlage	—	Oesterr. u. Burgunder	8./VIII.	76	15,45
112	„	„	—	„	„	83	14,4
113	Partenheim	Ebert	—	Oesterreicher	29./X.	58,3	13,2
114	„	Kirschgarten	—	Kleinberger	„	54,8	12,2
115	„	Himmelberg	—	Oesterr. u. Kleinberger	„	55,8	14,5
116	Sauer-Schwabenheim	Fockenhausen	Letten	Oesterreicher	31./X.	54	16,2
117	„	Mittelweg	Kalk	„	„	58	12,6
118	„	Fladenacker	Grundboden	Kleinberger	„	61,8	12,6
119	Selzen	Mörtel	Schwerer Letten	Oesterreicher	28./X.	62,1	8,6
120	„	Berg	Löss	„	„	70,6	9,8
121	„	Sand	Leichter Lehm und Sand	„	„	63,6	11,6

122	Sprendlingen	Langehlen	Steinig	Kleinberger u. Oesterr.	30./X.	58,2	12,2
123	"	Klingelborn	Letten	Oesterreicher	"	58,0	12,3
124	"	Aurach (gut)	Steinige Letten	"	"	66,7	10,2
125	Sörgenloch	Hinterberg	Kies und Lehm	"	28./X.	64,5	10,2
126	Stadecken	Spitzberg	Letten	Riesling u. Oesterreicher	31./X.	58,0	12,7
127	"	Mühl	Lehm	Riesl. u. gr. Traminer	"	58,8	13,7
128	"	Mühl und auf dem Wäldchen	Leichter Lehm	Grosse Traminer und Oesterreicher	"	58,0	12,6
129	"	Horn	Letten	Riesling u. Oesterreicher (nicht gespritzt)	"	60,85	11,7
130	"	"	Letten	Riesl. u. Oesterr. (gespritzt)	"	72,3	8,0
131	Udenheim	Stelzert und Steunel	—	Oesterreicher	28./X.	62,2	11,6
132	"	Stelzert	—	"	"	64,6	11,2
133	"	Geis	—	"	"	61,1	10,8
134	Vendersheim	Wasserkaut	—	—	29./X.	57	12,8
135	"	Igelküpp	—	—	"	52	15,0
136	"	Presslanden	—	—	—	52	12,5
137	"	Guldenloch	—	—	29./X.	53	14,2
138	Wörrstadt	Greifenberg (bess. Lage)	Letten	Oesterreicher	"	60,2	10,2
139	"	Schaulweide (mittel)	Letten	"	"	52.8	13,8
140	Zotzenheim	Viehtrift	Schwerer Thon	"	30./X.	58,2	10,8
141	"	Tiefenweg (bessere Lage)	Schwerer Thon	"	"	60,2	10,0
142	"	Hinterer Grund (mittel)	Sand, Letten	"	"	59,2	15,0
143	"	Sändchen	—	"	"	58,2	13,6
144	"	Horn (mittel)	Steiniger Thon	"	"	57,2	13,2
145	"	Kobert (mittel)	Schwerer Lehm	Oesterr. u. gr. Traminer	"	57,2	12,8

*) Nach den von der Redaction von Weinbau und Weinhandel freundlichst gemachten Mittheilungen.

Weinbaubezirk

A. Moste (b. ausführliche Untersuchung.) (D[illegible]

Lfde. Nummer	Gemarkung	Lage	Trauben-sorte	Bodenart	Zeit der Lese	Be-merkung
1	Alsheim	Verschiedene	Oe., R. u. Tr.	Löss	24./X.	—
2	„	—	Oesterr. u. Riesl.	„	27./X.	
3	„	—	„	„	„	—
4	„	—	Gemischt	—	—	—
5	Bechtsheim	Lörke	Oesterr. u. Riesl.	Gute Mittellage	16./X.	—
6	„	—	„	Gering. Lagen	20./X.	—
7	Bodenheim	Heyer	Riesling	Letten u. Sand	15./X.	—
8	„	Verschiedene	Riesl. u. Oesterr.	„	17./X.	—
9	„	„	Oesterreicher	—	30./X.	—
10	„	Bein	„	—	28./X.	—
11	„	Leidheck I	„	—	„	—
12	„	Leidheck II	„	—	„	—
13	Bornheim	—	Gemischt	—	—	—
14	Dahlheim	Gem. Lagen	Oesterreicher	—	21./X.	—
15	„	„	„	—	21./VIII.	—
16	Dexheim	Versch. Lagen	Gemischt	—	27./X.	—
17	„	„	„	—	„	—
18	Dienheim	Gemischt	Oesterr. u. Riesl.	—	„	—
19	Ebersheim	Verschiedene	Oesterreicher	—	30./X.	—
20	„	„	„	—	31./X.	—
21	Essenheim	Grosser Berg, Klopp	Frühburgunder	Schwarzer Grund	24./IX.	gesund
22	Gau-Algesheim	Aus der Krispel	Portugieser	Sand	23./IX.	„
23	„	Kreuz	rothe Oesterr.	Letten	24./VIII.	—
24	„	Michelskant	Kleinberger	„	„	—
25	„	Johannisberg	Gutedel u. Oe.	„	„	—
26	Gau-Bischofsheim	—	Oesterreicher	Lehm	28./X.	—
27	Guntersblum	Kehl	Gemischt	Löss	26./X.	—
28	„	„	„	„	„	—
29	Harxheim	—	Oesterreicher	—	30./X.	—
30	Heidesheim	—	Frühburgunder	—	17./IX.	—
31	Hillesheim	Gem. Lagen	Gemischt	—	27./X.	—
32	Ludwigshöhe	Teufelskopf	Oesterr. u. Riesl.	—	12./X.	—
33	Nierstein	Hipping	„	Thonschiefer	—	Trauben sehr fa[illegible]

inhessen.
'hofer.)

Jahrgang 1896.

Specifisch. Gewicht	Freie Säure 0/00	Polarisation 100 *mm* Rohr	Invertzucker	Dextrose	Lävulose	Auf 1 Theil Dextrose treffen Theile Lävulose	Gesammt-Weinsäure	Freie Weinsäure	Asche	P_2O_5	Alkalinität der Asche
1,0690	10,5	— 3,27 °W.	16,08	8,17	7,91	1:0,96	0,405	—	0,414	—	4,3
1,0654	9,9	— 3,46 „	14,32	6,90	7,42	1:1,07	0,428	—	0,379	—	4,6
1,0659	9,9	— 3,92 „	14,55	6,74	7,81	1:1,15	0,458	—	0,466	—	4,70
1,0543	11,1	— 3,19	11,25	5,10	6,15	1:1,21	0,405	—	0,351	—	3,5
1,0692	12,75	— 3,12 „	15,04	7,6	7,44	1:0,98	0,60	0,06	0,342	—	3,6
1,0499	12,6	— 2,77 „	9,68	4,37	5,31	1:1,21	0,431	—	0,298	—	3,25
1,0896	13,12	— 4,375 „	19,72	9,77	9,95	1:1,018	0,615	—	0,381	—	—
1,0881	12,45	— 4,49 „	19,23	9,38	9,85	1:1,05	0,442	—	0,464	—	6.0
1,0633	11,15	— 3,24 „	13,29	6,38	6,91	1:1,08	0,427	—	0,410	—	3,9
1,0681	9,15	— 3,69	15,35	7,41	7,94	1:1,07	0,506	—	0,441	—	4,15
1,0751	7,2	— 4,03 „	16,62	8,00	8,62	1:1,07	0,48	—	0,377	—	4,1
1,0763	8,25	— 3,99	16,36	7,86	8,50	1:1,08	0,458	—	0,370	—	3,7
1,0630	10,2	— 3,08 „	13,47	6,57	6,84	1:1,04	0,360	—	0,384	—	4,2
1,0618	11,85	— 2,74 „	13,10	6,61	6,49	1:1,01	0,413	—	0,416	—	3.85
1,0572	10,95	— 2,474	12,00	6,08	5,92	1:1,02	0,375	—	0,424	—	4,3
1,0525	13,35	- 2,245 „	10,75	5,42	5,33	1:0,98	0,390	—	0,363	—	3.65
1,0515	11,4	— 2,24 „	11,02	5,60	5,42	1:0,96	0,367	--	0,427	—	3,3
1,0625	9,23	— 3,235 „	13,58	6,49	7,09	1:1,09	0,383	—	0,344	—	4,3
1,0632	10,5	— 3,325 „	13,69	6,59	7,10	1:1,07	0,412	—	0,320	—	3,1
1,0630	11.15	— 3,205 „	13,66	6,76	6,90	1:1,02	0,480	—	0,321	—	3,8
1,06875	12,75	—	—	—	—	—	0,528	—	0,435	—	4,9
1,0705	8,55	— 2,702 „	16,0	8,50	7,50	1:0,88	0,547	—	0,263	—	—
1,0679	9,75	— 3,349 „	15,05	7,45	7,601	1:1,02	0,413	—	0,362	--	4,1
1,0569	12,45	— 2,626 „	11,89	5,9	5,99	1:1,01	0,574	—	0,263	—	3,35
1,064	11,4	— 3.045 „	13,91	6,92	6,99	1:1,01	0,499	0,004	0,316	—	3,3
1,0634	10,2	— 3,425 „	13,55	6,42	7,13	1:1,11	0,390	—	0,409	—	4.2
1,0535	13,8	— 2,17 „	11,29	5,82	5,47	1:0,94	0,495	—	0,384	—	4,6
1,0574	12,0	— 2,94 „	11,78	5,62	6,16	1:1,09	0,435	—	0,431	—	4,15
1.0619	10,5	— 3,165 „	13,35	6,48	6.87	1:1,06	0,371	—	0,341	—	3,45
1,0678	9,3	—	—	—	—	—	0,57	—	0,320	--	4.1
1,0470	13,2	— 1,906 „	9,46	4,69	4,77	1:1,009	0,39	—	0,375	—	3,6
1,0674	12.0	— 3,235 „	15,86	8.05	7,81	1:0,97	0,495	—	0,338	—	4,3
1,0772	7,35	— 4,453 „	18,44	8,94	9,50	1:1,06	0,386	—	0,381	—	4.2

Weinbaube

A. Moste (b. ausführliche Untersuchung.)

Lfde. Nummer	Gemarkung	Lage	Traubensorte	Bodenart	Zeit der Lese	me
34	Ockenheim	Ringzell	Tokayer	Schwarzgrund	24./X.	-
35	Oppenheim	Gartenlage	Oesterr. u. Burg.	—	8./VIII.	-
36	„	„	„	—	„	-
37	„	Tafelstein	Riesl. u. Oesterr.	—	19./X.	-
38	Sauerschwabenheim	Fockenhausen	Oesterreicher	Letten	31./X.	-
39	„	Mittelweg	„	Kalk	„	-
40	„	Fladenacker	„	Grundboden	„	-
						Maxi
						Mini

Uebersicht der 1896e

	Säure.	Mostgewicht.
Maxima	17,0	90,6
Minima	7,2	43,6

Säure.

7—8	8—9	9—10	10—11	11—12	12—13	13—14	14—15	15—16	16—17	17—18	‰ Sä enthal
6	13	16	30	21	29	21	3	4	1	1	von d unters 145 Pr od
4,1	9	11	20	14,5	20	14,5	2	2,7	0,7	0,7	in dersel

80 % der untersuchten Proben enthalten 9—14 ‰ Säure.

Rheinhessen.

Mayrhofer.)

Jahrgang 1896.

Oechsle	Specifisch. Gewicht	Freie Säure ‰	Polarisation 100 *mm* Rohr	Invertzucker	Dextrose	Lävulose	Auf 1 Theil Dextrose treffen Theile Lävulose	Gesammt-Weinsäure	Freie Weinsäure	Asche	P_2O_5	Alkalinität der Asche
,5	1,0755	9,3	— 3,884° W.	17,02	8,39	8,63	1:1,02	0,386	—	0,337	—	4,05
	1,0729	15,45	— 2,97 „	15,63	8,08	7,55	1:0,934	0,675	0,083	0,401	—	3,95
	1,08106	14,4	— 3,58 „	17,86	9,11	8,75	1:0,96	0,623	0,03	0,355	—	3,95
,5	1,0690	9,45	— 3,615 „	15,2	7,38	7,82	1:1,05	0,398	—	0,401	—	4,4
,0	1,0540	16,2	— 2,245 „	11,30	5,78	5,52	1:0,95	0,487	0,052	0,283	—	2,9
,0	1,0580	12.67	— 2,66 „	12,79	6,46	6.33	1:0,98	0,382	—	0,380	—	3,0
,8	1,0618	12,6	— 3,005 „	13,26	6,53	6,73	1:1,03	0,442	—	0,289	—	3,0
,6	—	17,0	—	19,72	—	—	1,2	0,675	0,083	0,466	—	6,0
,6	—	7,2	—	9,46	—	—	0,9	0,360	0,004	0,263	—	2,9

Rheinhessischen Moste.

Mostgewicht.

-45	45 50	50-55	55-60	60 65	65-70	70 75	75-80	80 85	85-90	90 95	95-100	Grade Oechsle
.	4	16	33	34	26	17	9	3	1	1	—	besitzen von den untersuchten 145 Proben
),7	2,7	11	22,7	23,5	18	11,7	6,2	2	0,7	0,7	—	oder in % derselben

87 % der untersuchten Proben besitzen ein Mostgewicht zwischen 50 und 70° Oechsle.

Weinbaubezir

B. Weine. C

Lfde. Nummer:	1	2	3	4
Gemarkung:	**Bodenheim**	**Bodenheim**	**Bodenheim**	**Bodenhei**
Lage:	Westrum bessere Lage	Brach mittl. Lage	¾ Westrum u. Heyer beste Lage	Barn. geringste Lage
Traubensorte:	Oesterreicher	Oesterreicher	Riesling	Oesterreich
Bodenart:	Löss u. Kies	Lehm	Letten	Lehm und Letten
Wurde künstlicher Dünger angewandt? welcher?	Super-phosphat u. Latrine	¾ Stallmist, Latrine u. Phosphat	¾ Stallmist, Latrine u. Phosphat	gar nicht gedüngt
Waren d. Reben krank?	Nein	Nein	Nein	Nein
Zeit der Lese:	Anfang October	Anfang November	Früh-Auslese	Ende October
Spec. Gewicht 15° C. . .	0,9989	0,9979	0,9979	0,9984
Alkohol. Gewichts % .	7,12	6,73	8,21	6,27
Extract %	2.84	2,56	3,01	2,40
Mineralbestandtheile %	0,252	0,220	0,240	0,248
Freie Säuren % . .	0,578	0,570	0,78	0,51
Flüchtige Säuren % .	0,036	0,043	0,036	0,038
Fixe freie Säuren % .	0,536	0,517	0,735	0,463
Gesammt-Weinsäure %	0,113	0,251	nicht bestimmt	nicht bestimmt
Freie Weinsäure % .	0	0	„	„
Glycerin %	0,925	0,641	0,97	0,66
Zucker %	0,178	0	0,21	unter 0,1
Polarisat. °W. 200*mm* R.	+0,038	+0,114	+0,21	±0
Phosphorsäure P_2O_5 %	nicht bestimmt	0,028	0,028	0,027
Schwefelsäure % . .	„	0,014	0,0113	0,015
Borsäure	0	0	0	0
Salicylsäure	0	0	0	0
Salpetersäure	0	0	Spur	0
100 Alkohol: Glycerin	12,99	9,55	11,81	10,5
100 Extract: Asche .	8,87	8,60	8,00	10,35
Säurefreier Extractrest	2,262	1,990	2,23	1,89

heinhessen.
ayrhofer.)

Jahrgang 1896.

5	6	7	8	9
Dolgesheim	**Essenheim**	**Essenheim**	**Gau-Algesheim**	**Gau-Algesheim**
aus mittel. guter Lage	vor der Klingel u. Münchpforte erste Lage	Loch und Reitenberg Gute Lagen	Michelskaut, Bums	Johannisberg. Klopp, Zwischenrechen Gerütschle
meist)esterreicher	Gemisch sämmtl. einh. Traubensorten	meist Oesterreicher	Kleinberger	Kleinberger, gr. Traminer, Oesterreicher
neist Letten	fetter Lehmboden	Lettenboden	Letten, Schwarzgrund	Kiese, Letten
unbekannt	Stallmist	Stallmist	meist Stalldünger, auch Weinbergdünger, von Albert, Biebrich	meist Stalldünger, auch Weinbergdünger von Albert, Biebrich
theilweise faul	Gesund	Gesund	Nein	Nein
31. October 1896	24.—30. Octob.	24.—30. Octob.	19.—29. Oct.	19.—29. Oct.
0,9994	0,9992	0,9994	0,9975	0,9931
4,89	4,83	4,71	6,66	6,02
2,130	2,00	1,82	1,83	1,978
0,279	0,229	0,208	0,171	0,180
0,675	0,675	0,72	0,675	0,60
0,095	0,10	0,071	0,042	0,05
0,556	0,550	0,632	0,623	0,54
0,195	0,233	0,251	0,233	0,285
0	0	0	0	0
0,433	0,407	0,439	0,698	0,66
Spuren	0	Spur	unter 0,1	Spuren
—0,173	—0,11	—0,11	—0,076	—0,076
0,029	0,027	0,022	0,019	0,023
0,020	0,012	0,016	0,010	0,013
0	0	0	0	nicht geprüft
0	0	0	0	"
0	0	0	0	"
8,86	8,42	9,32	10,4	10,9
13,0	11,45	11,40	9,3	9,09
1,455	1,325	1,10	1,155	1,378

Weinbaubezirk (…

B. Weine.

Lfde. Nummer:	10	11	12	13
Gemarkung:	**Gumbsheim**	**Hahnheim**	**Hahnheim**	**Harxheim**
Lage:	Versch. Lagen vorweg Gosenberg u. Sperkel	Kuhgewann	Schweinsberg	Mittel und gute Lage
Traubensorte:	fast nur Oesterreicher	Oesterreicher	Oesterreicher	meist Oesterreicher
Bodenart:	Letten	leichter Lehmboden, Geringste Lage	schwerer Letten. Mittlere Lage	meist Letten
Wurde künstlicher Dünger angewandt? welcher?	Nein	Nein	nur Stalldünger	Unbekannt
Waren d. Reben krank?	Blattfall hochgradig	Nein	Nein	Rohfäulniss theilweise vorhanden
Zeit der Lese:	Letzte Octoberwoche	20. October	20. October	3. November
Spec. Gewicht 15° C.	0,9994	0,9977	0,9973	0,9994
Alkohol. Gewichts %	4,59	5,57	5,76	4,95
Extract %	1,84	2,02	1,96	2,11
Mineralbestandtheile %	0,270	0,328	0,337	0,283
Freie Säuren %	0,63	0,42	0,42	0,565
Flüchtige Säuren %	0,076	0,024	0,013	0,067
Fixe freie Säuren %	0,535	0,39	0,40	0,049
Gesammt-Weinsäure %	0,211	0,137	0,120	0,191
Freie Weinsäure %	0	0	0	0
Glycerin %	0,354	0,42	0,46	0,388
Zucker %	0	0	0	0
Polarisat. °W. 200*mm* R.	−0,114	−0,042	−0,037	−0,138
Phosphorsäure P_2O_5 %	nicht bestimmt	nicht bestimmt	0,029	0,027
Schwefelsäure %	0,022	„	0,020	0,022
Borsäure	0	0	0	0
Salicylsäure	0	0	0	0
Salpetersäure	0	0	0	0
100 Alkohol: Glycerin	7,7	7,54	7.98	7,83
100 Extract: Asche	14,70	16,23	17,10	13,34
Säurefreier Extractrest (Gesammtsäure)	1,21	1.601	1,549	1,530

Rheinhessen.

(Mayrhofer.)

Jahrgang 1896.

14	15	16	17	18	19
Hillesheim	**Lörzweiler**	**Nierstein**	**Ockenheim**	**Oppenheim**	**Selzen**
Mittel und gute Lagen	Grosse Hohl	Brudersberg	Glas und Affenberg	Bank	Langau
meist Oesterreicher	Oesterreicher	Oesterreicher und Riesling	Oesterreicher u. Kleinberger	Riesling und Oesterreicher	nur reine Oesterreicher
meist Letten	Letten	rother Thonschiefer	Kies u. Letten	meist Letten	schwerer Thon
Unbekannt	Nein, nur Stalldünger	Nein	meist Stalldünger, auch Weinbergdünger von Albert, Biebrich	Unbekannt	Nein
theilweise Rohfäulniss, ohne ung. Einfluss	Nein	Nein	Nein	theilweise Rohfäulniss	Nein
2. November	3.—4. Novemb.	5. November	19.—29. Oct.	2. November	28. October
0,9993	0,9993	0,9968	0,9953	0,9975	0,9983
5,26	4,71	7,94	8,21	6,02	4,35
2,14	1,90	1,91	2,31	2,08	2,01
0,286	0,283	0,241	0,223	0,234	0,26
0,592	0,495	0,54	0,533	0,51	0,51
0,032	0,03	0,045	0,048	0,043	0,045
0,552	0,458	0,484	0,473	0,457	0,454
0,173	0,079	0,139	0,143	0,188	0,139
0	0	0	0	0	0
0,368	0,475	1,065	0,84	0,509	0,373
Spuren	unter 0,1	Spuren	unter 0,1	Spuren	—
−0,138	−0,076	+0,038	−0,152	−0,138	−0,038
0,031	nicht bestimmt	0,018	nicht bestimmt	0,015	0,022
0,018	—	—	—	0,018	0,020
Spuren	nicht bestimmt	0	0	0	0
0	„	0	0	0	0
0	„	0	0	0	0
6,99	10,08	13,41	10,23	8,45	8,57
13,36	14,8	12,60	9,60	11,24	12,90
1,54	1,40	1,37	1,78	1,57	1,50

B. Weine.

Weinbaubezirk

(…

Lfde. Nummer:	20	21	22	23
Gemarkung:	**Sprend-lingen**	**Sprend-lingen**	**Stadecken**	**Sulzheim**
Lage:	Kehl	Wiesberg	Mittel und gute Lagen	Schaul-werde
Traubensorte:	Gemischt mit Oesterreicher	Traminer u. Kleinberger	Riesling u. Oesterreicher	vorzugs-weise Oesterreiche
Bodenart:	Gemisch von Grund und Kies	Gemisch von Grund und Kies	meist Letten	Thon
Wurde künstlicher Dünger angewandt? welcher?	Fleischguano	Stallmist	Unbekannt	—
Waren d. Reben krank?	Alle gesund	Gesund	theilweise Rohfäulniss	—
Zeit der Lese:	22. Octob. bis 3. November	22. Oct. bis 3. Novemb.	4. Novemb.	—
Spec. Gewicht 15° C. . .	1,0015	0,9980	0,9989	1,0020
Alkohol., Gewichts % . .	3,81	5,51	4,65	4,35
Extract %	2,02	1,92	1,80	2,33
Mineralbestandtheile % .	0,282	0,241	0,221	0,23
Freie Säuren %	0,72	0,645	0,622	1,20
Flüchtige Säuren % . .	0,096	0,030	0,016	0,031
Fixe freie Säuren % . .	0,60	0,608	0,602	1,162
Gesammt-Weinsäure % .	0,225	0,218	0,225	0,232
Freie Weinsäure % . . .	0	0	0	0
Glycerin %	0,362	0,596	0,409	0,494
Zucker %	unter 0,1	unter 0,1	0	0
Polarisat. °W. 200 *mm* R.	— 0,19	—0,152	—0,104	—0,041
Phosphorsäure P_2O_5 % .	0,026	0,020	0,0289	0,026
Schwefelsäure %	0,019	0,016	0,022	0,022
Borsäure	nicht bestimmt	nicht bestimmt	0	Spuren
Salicylsäure	—	—	0	0
Salpetersäure	—	—	0	0
100 Alkohol: Glycerin .	9,50	12,6	8,79	11,35
100 Extract: Asche . . .	13,90	12,48	12 20	9.9
Säurefreier Extractrest . .	1,30	1,28	1,18	1.13

Rheinhessen.
Mayrhofer.)

Jahrgang 1896.

24	25	26	27	Maxima	Minima
Udenheim	**Vendersheim**	**Vendersheim**	**Wörrstadt**		
—	Gemischte	Gemischte	Etzenborn		
Oesterreicher	—	—	vorzugsweise Oesterreicher		
Lehm und Letten	—	—	Kies mit Lehm vermischt		
nur Kuhdünger	—	—	--		
Gesund	—	—	—		
Anfangs November	—	—	—		
0,9979	1,0036	1,0030	1,0005	1,0036	0,9931
5,06	4,41	3,75	3,69	8,21	3,69
1,77	2,23	2,35	1,89	3,01	1,77
0,228	0,263	0,266	0,224	0,337	0,171
0,60	1,080	1,230	0,69	1,23	0,42
0,028	0,030	0,021	0,026	0,10	0,01
0,565	1,042	1.204	0,662	1,20	0,40
0,216	nicht bestimmt	nicht bestimmt	0,247	0,285	0,079
0	„	„	0	0	0
0,424	0,429	0,359	0,400	1,06	0,35
Spuren	unter 0,1	unter 0,1	Spuren	—	—
—0,114	+0,038	+0,076	—0,152	+0,2	—
0,024	0,013	0,018	0,03	0,031	0,013
0,021	nicht bestimmt	nicht bestimmt	0,017	0,022	0,010
0	„	„	0	—	—
0	„	„	0	—	—
0	„	„	0	—	—
8,38	9,72	9,58	10,8	13,41	6,99
12,8	11,80	11,30	11,8	17,1	8,0
1,17	1,15	1,12	1,20	2,26	1,10

Weinbaubezi

A. Moste.

Lfde. Nummer	Gemarkung	Lage	Bodenart	Zeit der Lese	Traubensorte	Specifisches Gewicht des filtrirten Mostes bei 15° C. Grade Oechsle	Polarisation 200 mm Rohr ° W.
1	Auerbach	Karlberg	Löss, Lehm	21./X.	Oesterreicher	1,0565	— 4,49
2	„	Rottberg	Stein	„	Riesling	1,0494	— 3,92
3	„	Landskron	Löss, Lehm	„	Oesterreicher	1,0624	— 5.18
4	„	Schlossberg	Löss	„	„	1,0651	— 4,98
5	„	Rottberg	Stein	„	Riesling	1,0607	— 5,23
6	„	„	„	„	„	1,0643	- 5,52
7	„	Auerbacher, Köhlersberg	Kies, Lehm, Stein	„	Oest., Riesl.	1,0910	— 7,30
8	„	„	„	„	„	1,0827	— 6.66
9	„	„	„	„	„	1,0879	— 6,61
10	„	Hofg. Fürstenlag. In der Rossbach	Löss, Lehm	„	Oe., Tr., Burg. Veltliner	1,0608	— 5,64
11	Bensheim	Gemischte Lage	Kies, Stein	„	Oest., Riesl.	1,0638	— 5,60
12	„	Heimchen unterer Pfaffenstein	Verw. Granit	„	„	1,0784	— 7,05
13	„	Vetzersberg	Kies, Letten	„	Riesl. u. Oe.	1,0645	— 5,95
14	„	Käseth. u. Hemsb.	Kies, Sand u. Lehm	„	„	1,0403	— 3,88
15	„	Hohberg	Kies	„	Oesterreicher	1,0556	— 4,63
16	„	„	„	„	„	1,0628	— 5,14
17	„	Borkert	Kies u. Stein	„	Oest., Riesl.	1,0682	— 5,71
18	„	Kirchberg, Kalkgasse, Meyer	Verw. Granit	„	2/3 Riesling, 1/3 Oesterr.	1,0718	— 6,19
19	Hambach	Auf der Krück	Stein	„	Riesling	1,0555	— 4,53
20	Heppenheim	Im Kiesboden	Kies	„	Oest., Riesl.	1,0579	— 5,45
21	„	Im Frohnweinbg.	Löss	„	Oesterreicher	1,0480	— 3,12
22	„	Im Steinler	„	„	Oest., Riesl.	1,0647	— 5.52
23	„	Schlossberg	„	„	„	1,0621	— 5,21
24	„	Landberg	Gem. Boden	„	Oesterreicher	1,0584	— 5,23
25	„	Eckweg	Lehmboden	„	„	1,0661	— 6,06
26	„	Schlossberg	Löss	„	„	1,0718	— 6,47
27	„	Weisser Rain	„	„	„	1,0702	— 6,09
28	„	Schlossb. a. d. Bg.	Stein	„	Oest., Riesl.	1,0573	— 5,22
29	Seeheim	Hitzeberg	Löss, Sand	12./X.	„	1,0604	— 4,91
30	„	Gemischt	„	„	Gem. Satz	1,0834	— 7,04
31	„	Brauneberg	Löss, Stein, Lehm	„	Oesterreicher	1,0601	— 4,60
32	„	Hofg. Fürstenlag. Seeheim, Brauneberg	Kies	„	Gem. Satz	1,0635	— 5,26
33	Schönberg	Im Krätzert	Leichter Lehm mit Kies u. Lössboden	„	„	1,0552	— 5,05
34	Zwingenberg	Wallrath	Kies, Löss	„	Oe., 1/3 R., Tr.	1,0595	— 4,71
35	„	Im Krämer	Löss	„	Oesterreicher	1,0664	— 6,33
36	„	Grübel	„	„	„	1,0584	— 5,26
37	„	Heide	Löss, Lehm	„	Oest., Riesl.	1,0670	— 6,16
38	„	Struppenberg	„	„	Oest., Riesl.	1,0590	— 5,57
					Maxima:	1,0910	— 7,30
					Minima:	1,0403	— 3,12

Bergstrasse (Hessen).
H. Weller.) ***Jahrgang 1896.***

Nicht Zucker	Zucker gewichts-analytisch	Davon sind Lävulose	Davon sind Dextrose	Auf 1 Theil Dextrose treffen Theile Lävulose	Gesammt-Säuren als Weinsäure berechnet	Weinsäure insgesammt	Weinsäure halbgebundene	Weinsäure frei	Mineralbestandtheile	Schwefelsäure SO_3	Phosphorsäure P_2O_5	Magnesia MgO	Kalk CaO	Borsäure qualitativ.
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	
3,56	11,47	5,88	5,59	0,95	1,10	—	—	—	0,3330	0,0154	0,0456	0,0182	0,0252	Spur.
3,59	9,51	4,70	4,81	0,98	1,30	0,4995	0,4200	0,0795	0,3020	0,0122	0,0418	0,0179	0,0291	„
4,67	11,97	6,00	5,97	1,01	0,95	0,3930	0,3930	0	0.3735	0,0120	0,0464	0,0161	0,0171	„
4,17	13.16	6,34	6,82	0,93	1,06	0,3570	0,3570	0	0,3870	0,0164	0,0574	0,0162	0,0180	„
3.55	12,67	6 26	6,41	0,98	1,18	0,5550	0,5550	0	0,2990	0,0128	0,0386	0,0118	0,0183	„
3,01	14,11	6,88	7,23	0,95	1,00	0,3810	0,3810	0	0,3434	0,0180	0,0520	0,0139	0,0162	„
3,83	20,23	9,64	10,59	0,91	0,95	0,3795	0,3795	0	0,3486	0,0103	0,0495	0,0149	0,0194	„
2,61	19,38	9,12	10,26	0,89	0,94	0,3550	0,3550	0	0,3960	0,0111	0,0464	0,0147	0,0179	„
5,85	17,44	8,42	9,02	0,93	0,94	0,4050	0,4050	0	0,3310	0.0093	0.0418	0,0117	0,0149	„
4,13	12,11	6,20	5,91	1,05	1,16	0,4950	0,4950	0	0,3706	0,0190	0,0446	0,0139	0,0341	„
5.03	11,97	6,14	5,83	1,05	1,02	0,4125	0,4125	0	0,2904	0,0134	0,0492	0,0156	0,0183	„
4,68	16.14	8,11	8,03	1,01	1,00	0,3900	0,3900	0	0,4194	0,0221	0,0597	0,0158	0,0171	„
3,19	13,99	6,97	7,02	0,99	0,84	0,4170	0,4170	0	0,3222	0,0100	0,0412	0,0122	0,0130	„
3,00	7,64	4,02	3,62	1,11	1,12	0,1950	0,1950	0	0,3882	0,0089	0,0558	0,0198	0,0256	„
2,91	11,88	5,80	6,08	0,95	1,00	0,4200	0,4200	0	0,3386	0,0134	0,0467	0,0120	0,0139	„
3.61	13.14	6,40	6,74	0,95	0,98	0,4170	0,4170	0	0,3484	0.0141	0,0482	0,0147	0,0157	„
3,55	14,64	7,12	7,52	0,95	1,15	0,5070	0,5070	0	0,3022	0,0160	0,0404	0,0128	0,0149	„
3,82	15,34	7,53	7,81	0,96	0,92	0,3450	0,3450	0	0,3720	0,0189	0,0558	0,0149	0,0151	„
4,09	10,67	5,32	5,35	0,99	1,35	0,4395	0,4395	0	0,3192	0,0148	0,0571	0,0170	0,0232	„
3,44	11,99	6,09	4,90	1.24	1.04	0,5100	0,5100	0	0,3200	0,0184	0,0323	0,0140	0,0183	„
3,35	9,37	4,35	5,02	0,87	1,08	0,3570	0,3570	0	0,3116	0,0149	0.0516	0,0141	0,0265	„
3,92	13,31	6,59	6,72	0,98	1,02	0,4320	0,4320	0	0,3566	0.0138	0,0469	0,0138	0,0196	„
4,45	12,12	6.06	6,06	1,00	1,02	0,4170	0,4170	0	0,3456	0,0143	0.0399	0,0142	0,0227	„
2,87	12,72	6,28	6,44	0.97	0,99	0,5925	0,5610	0.0315	0,2766	0,0137	0.0418	0,0178	0,0318	„
4,55	13,06	6,68	6,38	1,05	1,02	0,4365	0.4365	0	0,3292	0,0116	0,0412	0,0118	0,0202	„
3,71	15,45	7.67	7,78	0,99	1,22	0,4875	0,4875	0	0,4032	0,0163	0.0380	0,0099	0,0188	„
3,33	15.42	7,53	7,89	0,95	1,16	0,4395	0,4395	0	0.3506	0,0190	0,0427	0,0141	0,0192	„
2,95	12,32	6,13	6,19	0,99	0,99	0,4575	0,4350	0,0225	0,3076	0,0103	0,0488	0,0147	0,0148	„
3,23	12,92	6,24	6,68	0,93	1,26	--	—	—	0,3326	0,0154	0,0418	0,0145	0,0219	„
5,12	17,04	8,42	8,62	0,98	1,18	--	—	—	0,3484	0,0183	0.0555	0.0146	0,0188	„
3,80	12,27	5,91	6,36	0,93	1,25	0,4650	0,4650	0	0,3380	0,0161	0,0399	0,0147	0,0279	„
3,73	13,20	6,46	6,74	0,96	1,35	0,6705	0,4950	0,1755	0,3230	0.0135	0,0297	0,0122	0,0199	„
5,25	9,43	5.05	4,38	1,15	1,36	0.4575	0,4050	0,0525	0,2580	0,0114	0.0314	0,0134	0,0147	vorh.
4,34	11,57	5,70	5,87	0.97	1.15	0,4200	0,4200	0	0,3690	0,0175	0,0386	0,0156	0,0224	Spur.
4,81	12,88	6,70	6,18	1,09	1.12	0,5295	0,5250	0,0045	0,2490	0,0158	0.0319	0,0173	0,0239	„
3,96	11,63	5,90	5,73	1,03	0,88	0,4125	0,4125	0	0,3626	0,0182	0,0437	0,0224	0,0239	„
3,54	14,32	7,16	7.16	1,00	1,01	0,4050	0.4050	0	0,3930	0,0159	0,0456	0,0147	0,0199	„
3,61	12,16	6,20	5,96	1,04	1,06	0,4560	0,4560	0	0.3410	0.0135	0,0399	0,0179	0,0233	„
5,85	20,23	9,64	10,59	1,24	1 36	0,6705	0.5610	0,1755	0,4194	0,0221	0,0597	0,0224	0,0341	vor h
2,61	7,64	4,02	3,62	0.87	0,84	0,1950	0.1950	0	0,2490	0,0089	0,0297	0,0099	0,0130	Spur

Weinbaubezirk:
(Dr.

A. Moste.

Lfde. Nummer	Gemarkung	Lage	Bodenart	Zeit der Lese	Traubensorte	Specifisches Gewicht des filtrirten Mostes bei 15° C. Grade Oechsle	Polarisation 200 mm Rohr ° W.	Extract nach der Tabelle %
1	Gross-Umstadt	Im Klingel	Kies	30./X.	Oe., Gutedel	1,0602	— 5,05	16,09
2	"	Steinkrück	Stein	"	"	1,0589	— 4,74	15,74
3	"	Im Knos	Stein, Letten, Kies	31./X.	Oe., Gutedel, Riesl.	1,0615	— 5,33	16,42
4	"	Klingel, Neuberg Ziegelwald	Letten, Kies, Stein	30./X.	Oe., Riesl., Gutedel	1,0572	— 4,84	15,23
5	"	Neuberg	Kies	"	Oe., Gutedel	1,0535	— 5,29	14,20
6	"	Ziegelwald	Letten	"	Oe., Riesl., Gutedel	1,0578	— 5,50	15,41
7	"	Stachelberg	Löss	"	"	1,0610	— 6,53	16,30
8	"	Ziegelwald	Letten	"	"	1,0540	— 4,91	14,34
9	"	Herrnberg	Kies	"	"	1,0594	— 5,74	15,88
10	"	"	"	"	"	1,0616	— 6,99	16,44
11	"	Klingel	Letten	"	²/₃Riesl.,¹/₃Oe.	1,0565	— 6,26	15,03
12	"	Steinkrück	Stein	"	Oe., Gutedel, Riesl.	1,0630	— 6,44	16,80
13	"	Klingel	Letten	"	Riesling	1,0654	— 9,23	17,42
14	"	Platte	Lehm, Stein	"	"	1,0309	—	7,91
15	Heubach	Rothe Aecker	Letten	"	Oesterreicher	1,0375	— 2,70	9,93
16	"	"	Sand m. Lett.	"	Riesl., Oest.,	1,0375	— 3,29	9,93
17	"	Auf der Eich	Sandboden	"	Oesterreicher	1,0398	— 3,84	10,51
18	"	"	"	"	Oe. u. Riesl.	1,0308	—	8,14
19	Klein-Umstadt	Stachelberg	Kies, Letten	28./X.	Gemischter Satz	1,0641	— 6,19	17,08
20	"	"	"	"	"	1,0585	— 4,90	15,61
21	"	Hönig	Letten	2./XI.	"	1,0582	— 5,19	15,52
22	"	Neuberg	Kies	"	"	1,0602	— 5,57	16,09
23	"	Stachelberg	Stein	30./X.	"	1,0566	— 5,40	15,07
24	"	Neuberg	Kies	2./XI.	"	1,0529	- 4,53	14,05
25	"	Hönig	Letten	"	"	1,0563	— 4,74	14,98
					Maxima:	1,0654	— 9,23	17,42
					Minima:	1,0308	— 2,70	7,91

Weinbaubezirk:

Lfde. Nummer	Gemarkung	Lage	Bodenart	Zeit der Lese	Traubensorte	Specifisches Gewicht des filtrirten Mostes bei 15° C. Grade Oechsle	Polarisation 200 mm Rohr ° W.	Extract nach der Tabelle %
1	Büdingen	Pfefferwald	Verwitterter rother Sandstein mit wenig Thon	11./X.	Sylvaner, Riesling	1,0492	— 2,66	13,04

ıwald (Hessen).

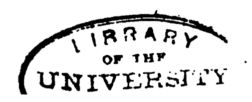
ˈeller.)

Jahrgang 1896.

analytisch	Davon sind Lävulose	Davon sind Dextrose	Auf 1 Theil Dextrose treffen Theile Lävulose	Gesammt-Säuren als Weinsäure berechnet	Weinsäure insgesammt	Weinsäure halbgebundene	Weinsäure frei	Mineralbestandtheile	Schwefelsäure SO_3	Phosphorsäure P_2O_5	Magnesia MgO	Kalk CaO	Borsäure qualitativ.
⁰/₀	⁰/₀	⁰/₀	⁰/₀	⁰/₀	⁰/₀	⁰/₀	⁰/₀	⁰/₀	⁰/₀	⁰/₀	⁰/₀	⁰/₀	
–	—	—	—	1,16	0,3285	0,3285	0	0,3840	0,0152	0,0571	0,0176	0,0206	Spur.
,56	6,04	5,52	1,09	1,34	0,3870	0,3870	0	0,3670	0,0156	0,0511	0,0168	0,0192	„
,56	6,26	6,30	0,99	1,26	0,4200	0,4200	0	0,3150	0,0131	0,0541	0,0180	0,0191	„
,60	5,75	5,85	0,96	1,25	0,3750	0,3750	0	0,3650	0,0139	0,0408	0,0170	0,0183	vorh.
,09	5,72	5,37	1,06	1,35	0,3900	0,3900	0	0,4070	0,0135	0,0440	0,0158	0,0171	„
,88	5,72	5,16	1,11	1,43	0,4275	0,4275	0	0,3410	0,0185	0,0446	0,0157	0,0150	„
,45	5,91	4,54	1,30	1,28	0,4470	0,4470	0	0,3650	0,0129	0,0427	0,0155	0,0187	„
,75	5,47	5,28	1,04	1,38	0,3975	0,3975	0	0,3510	0,0152	0,0514	0,0204	0,0195	„
,04	6,21	5,83	1,06	1,25	0,4170	0,4170	0	0,3670	0,0194	0,0481	0,0160	0,0206	„
,56	6,82	5,74	1,20	1,12	0,3525	0,3525	0	0,3910	0,0128	0,0408	0,0161	0,0153	„
,88	5,97	4,91	1,22	1,14	0,3540	0,3540	0	0,3890	0,0161	0,0529	0,0165	0,0174	„
,51	6,97	6,54	1,06	1,06	0,3510	0,3510	0	0,3968	0,0163	0,0561	0,0172	0,0196	„
,38	—	—	—	1,03	0,2895	0,2895	0	0,2854	0,0148	0,0325	0,0122	0,0160	„
-	—	—	—	1,13	—	—	—	0,1780	0,0084	0,0182	0,0120	0,0126	„
,72	—	—	—	1,72	—	—	—	0,3148	—	0,0852	0,0273	0,0263	Spur.
,50	3,77	3,73	1,01	1,18	—	—	—	0,2872	0,0129	0,0484	0,0229	0,0418	„
,79	3,73	3,12	1,20	1,55	0,3395	0,3395	0	0,3020	0,0154	0,0514	0,0168	0,0389	„
-	—	—	—	1,50	—	—	—	—	—	0,0514	—	—	—
,84	—	—	—	0,60	0,3255	0,3255	0	0,2400	0,0115	0,0227	0,0074	0,0161	Spur.
,39	6,05	6,34	0,95	1,22	0,4500	0,4500	0	0,2920	0,0093	0,0431	0,0149	0,0188	„
,98	6,00	5,98	1,00	1,32	0,4095	0,4095	0	0,2940	0,0128	0,0357	0,0118	0,0166	„
,90	6,10	5,80	1,05	1,32	0,4545	0,4545	0	0,3006	0,0108	0,0476	0,0176	0,0213	„
,65	5,96	5,69	1,05	0,99	0,3900	0,3900	0	0,3110	0,0113	0,0463	0,0169	0,0206	„
,03	5,44	5,59	0.97	1,43	0,4635	0,4635	0	0,3080	0,0122	0,0616	0,0159	0,0270	„
,25	5,24	5,01	1,05	1,52	0,5100	0,4275	0,0825	0,2690	0,0104	0,0444	0,0181	0,0185	„
,84	6,97	6,54	1.30	1,72	0,5100	0,4635	0,0825	0,4070	0,0194	0,0852	0,0273	0,0418	vorh.
,72	3,73	3,12	0,95	0,60	0,2895	0,2895	0	0,1780	0,0084	0,0182	0,0074	0,0126	Spur.

hessen.

,54	4,28	5,26	0,81	1,40	0,5550	0,4900	0,0600	0,3496	0,0089	0,0495	0,0152	0,0183	Spur.



Weinbaubezirk (Dr.

B. Weine.

Laufende Nummer	Gemarkung	Lage	Bodenart	Zeit der Lese	Traubensorte	Specifisches Gewicht des Weines bei 15° C.	Polarisation ° W. 200 *mm*-Rohr	Alkohol *g* in 100 *cc*	Extract %	Freie Säuren als Weinsäure berechnet %
1	Alsbach	Geyersberg	Kies, Löss	4./XI.	2/3 Oe., 1/3 Ries.	0,9930	— 0,07	5,94	1,9280	0,6300
	1200 *l* Most, 100 *kg* Rohrzucker, 50 *l* Wasser									
2	Auerbach	Köhlersberg	Kies, Lehm, Stein	21./X.	Oe., Ries.	0,9957	± 0	8,56	2,4074	0,8200
3	„	Hofgt. Fürstenlager	Löss, Lehm	„	Oe., Tr., Burg. Veltliner	0,9980	— 0,18	7,60	2,7046	0,8520
4	„	Rottberg	Stein	„	Ries., Oe.	0,9982	+ 0,03	6,73	2,2930	0,7050
5	„	Friesenberg	Stein, Sand	„	Oesterr.	0,9978	— 0,07	6,33	2,2486	0,6300
6	„	Rottberg	Stein, Sand, Lehm	„	Oe., Ries.	0,9981	— 0,07	6,47	2,3120	0,6300
7	„	Gem. Lage	Stein, Sand, Lehm	„	„	0,9925	+ 0,1	9,27	1,9856	0,5250
	1200 *l* Most, 100 *kg* Zucker, 160 *l* Wasser									
8	Auerbach	Rottberg	Stein	21./X.	Riesling	0,9939	+ 0,1	8,56	2,1630	0,6370
	100 *l* Most, 9 *kg* Zucker, 15 *l* Wasser									
9	Bensheim	Kirchberg	Verwitterter Granit	„	Ries.w.Oe.	0,9991	± 0	8,35	2,9520	0,8890
10	„	Vetzersberg	Kies, Lett.	„	Ries. u. Oe.	1,0019	— 0,18	5,27	2,6404	1,2075
11	„	„	„	„	„	0,9986	+ 0,1	6,86	2,0560	0,5910
12	„	Palus	Letten, Granit	„	Oe., Ries.	0,9970	— 0,1	7,39	1,9110	0,3900
13	„	Hemsberg	Granit	„	„	0,9994	— 0,13	6,47	2,1290	0,4230
14	„	Wolfsmagen	„	„	„	0,9989	+ 0,1	6,02	2,0556	0,6750
15	„	Kirchberg	Verwitterter Granit	„	„	0,9961	— 0,09	6,96	2,1344	0,7200
16	Heppenheim	Schlossberg	Stein	„	„	0,9970	± 0	9,13	2,4768	0,8550
17	„	Am Mausnest	Löss	„	Oesterr.	1,0016	— 0,07	5,11	2,6226	1,0350
18	„	Schlossberg	„	„	„	0,9960	— 0,18	6,71	2,1080	0,6075
19	„	Bienengart.	„	„	„	0,9965	— 0,15	6,76	2,1570	0,7500
20	„	Landberg Blinzig	„	„	„	0,9978	+ 0,07	6,08	1,9576	0,6370
21	„	Weiss. Rain	„	„	Oe., Ries.	0,9939	+ 0,03	7,94	1,9336	0,5850
22	„	Hambach	„	„	„	0,9954	— 0,17	9,98	2,1120	0,4220
23	„	Steinköpfer	Buntsandst., Löss	„	Gem. Satz	0,9948	+ 0,6	7,06	2,4860	0,7880
24	Seeheim	Hofg. Fürstenlager, Seeheim, Brauneberg	Kies	12./X.	„	0,9974	— 0,24	7,19	2,5154	0,8250
25	„	Hauböhl	Löss	21./X.	Riesling	0,9956	+ 0,03	7,94	2,4320	0,8850
	200 *l* Most, 15 *kg* Zucker, 30 *l* Wasser									
26	Seeheim	Hackel	Löss	21./X.	Oesterr.	0,9954	+ 0,07	9,56	2,5348	0,9750
	200 *l* Most, 15 *kg* Zucker, 30 *l* Wasser									
27	Zwingenberg	Glashütte, Im Krämer	Kies, Löss	21./X.	Oe., Ries.	0,9953	— 0,07	7,66	1,9820	0,6750
	100 *l* Most, 30 *l* Wasser, 20 Pfd. Zucker									
28	Zwingenberg	Im Krämer, Gänseweid	Kies, Löss	21./X.	„	0,9987	+ 0,1	6,59	2,2380	0,7480
29	„	Lucke	Löss	„	„	0,9967	— 0,1	8,42	2,2910	0,5850
	160 *l* Most, 25 Pfd. Zucker, 30 *l* Wasser									
30	Zwingenberg	Im Wallrath	Kies	21./X.	„	0,9946	+ 0,03	8,49	2,0596	0,7430
	160 *l* Most, 35 Pfd. Zucker, 30 *l* Wasser									
					Maxima:	1,0019	—	9,98	2,9520	1,2075
					Minima:	0,9925	—	5,11	1,9110	0,3900

Bergstrasse (Hessen).
H. Weller.)

Jahrgang 1896.

Nicht flüchtige Säuren als Weinsäure berechnet	Glycerin		Zucker gewichts-analytisch	Mineral-bestandtheile	Schwefelsäure SO_3	Phosphorsäure P_2O_5	Borsäure, qualitativ	Auf 100 Extract Mineralstoffe	Extractrest, säure- u. zuckerfrei
		Verhältniss zu 100 Alkohol							
%	%		%	%	%	%			%
—	0,6555	11,0	0	0,2110	0,0091	0,0199	vorhand.	10,9	1,30
0,7637	0,6510	7,6	0,2300	0,1974	—	0,0288	„	8,2	1,64
0,7980	0,9244	12,2	0,4747	0,1914	0,0351	0,0233	„	7,1	1,48
0,6150	0,5330	7,9	0,1080	0,2820	0,0292	0,0497	0	12,3	1,59
—	0,7110	11,2	0	0,2656	0,0281	0,0289	vorhand.	11,8	1,62
—	0,5607	8,7	0,0687	0,2500	0,0210	0,0458	0	10,8	1,68
—	0,6850	7,4	0,1070	0,1790	0,0150	0,0277	vorhand.	9,0	1,46
—	0,6728	7,9	0,1560	0,2040	0,0466	0,0334	„	9,4	1,47
—	0,7800	9,3	0,0640	0,2681	0,0135	0,0320	„	9,1	2,06
—	0,5145	9,8	0,1205	0,2834	0,0302	0,0337	„	10,7	1,42
—	0,6160	8,9	0,0827	0,2340	0,0270	0,0457	„	11,4	1,47
—	0,5434	7,3	0,0628	0,2200	0,0261	0,0472	0	11,5	1,52
—	0,5310	8,21	0,0751	0,2780	0,0227	0,0270	vorhand.	13,1	1,71
—	0,4700	7,82	0,1100	0,2840	0,0177	0,0175	„	13,8	1,37
—	0,7117	10,2	0,0754	0,2378	0,0184	0,0281	„	11,1	1,41
—	0,6626	7,2	0,0827	0,2874	0,0393	—	0	11,6	1,62
—	0,5493	10,7	0,0858	0,3100	0,0330	0,0300	vorhand.	11,8	1,59
—	0,6181	9,2	0,0783	0,2620	0,0222	0,0362	„	12,4	1,50
—	0,7315	10,8	0,0447	0,2160	0,0094	0,0219	„	10,0	1,41
0,5470	0,5080	8,02	0,0994	0,2160	0,0295	0,0183	0	11,0	1,32
—	0,6648	8,3	0,1170	0,1976	0,0069	0,0293	vorhand.	10,2	1,33
—	0,6993	6,99	0,1390	0,2328	0,0151	0,0289	„	11,0	1,65
—	0,5516	7,8	0,2570	0,1670	0,0137	0,0293	0	6,7	1,54
0,7787	0,7079	9,7	0,4502	0,1618	0,0187	0,0191	vorhand.	6,4	1,34
—	0,6627	8,3	0,0687	0,1956	0,0135	0,0293	„	8,0	1,55
—	0,8100	8,5	0,1507	0,2060	0,0157	0,0302	0	8,1	1,51
0,5775	0,6579	8,58	0,1320	0,1840	0,0212	0,0260	0	9,3	1,28
—	0,5230	7,9	0,0521	0,2340	0,0105	0,0453	0	10,5	1,49
0,4950	0,6038	7,1	0,0469	0,2240	0,0242	0,0177	vorhand.	9,8	1,71
—	0,6880	8,1	0,0924	0,1954	0,0285	0,0173	0	9,5	1,32
0,7980	0,9244	12,2	0,4747	0,3100	0,0466	0,0497	—	13,8	2,06
0,4950	0,4700	6,99	0	0,1618	0,0069	0,0173	—	6,4	1,30

Weinbaubezirk:
(Dr.

B. Weine.

Laufende Nummer	Gemarkung	Lage	Bodenart	Zeit der Lese	Traubensorte	Specifisches Gewicht des Weines bei 15° C.	Polarisation °W. 200 *mm*-Rohr	Alkohol *g* in 100 *cc*	Extract %	Freie Säuren als Weinsäure berechnet %
1	Gross-Umstadt	Stachelberg	Letten	30./X.	Oe., Ries.	0,9948	± 0	8,46	2,5160	0,8100
	100 *l* Most, 20 Pfd. Zucker, 20 *l* Wasser									
2	Gross-Umstadt	Steinkrück	Stein	16./X.	„	0,9954	+ 0,03	7,99	2,5420	0,8550
	100 *l* Most, 28 Pfd. Zucker, 28 *l* Wasser									
3	Gross-Umstadt	Steinkrück	Stein	16./X.	„	0,9949	+ 0,07	8,63	2,2480	0,602
	70 *l* Most, 20 Pfd. Zucker, 20 *l* Wasser									
4	Gross-Umstadt	Platte	Kies, Lehm	18./X.	„	0,9937	+ 0,07	8,87	2,4062	0,755
	826 *l* Most, 200 Pfd. Zucker, 200 *l* Wasser									
5	Gross-Umstadt	Klingel	Letten	30./X.	„	0,9947	+ 0,07	8,91	2,4964	0,9600
	834 *l* Most, 150 Pfd. Zucker, 100 *l* Wasser									
6	Gross-Umstadt	Im Knoss	Stein	30./X.	„	0,9962	± 0	7,56	2,5504	0,9075
7	„	Neuberg	Kies, Stein	„	„	0,9932	— 0,2	8,24	2,0654	0,5100
8	„	Aus dem Wäldchen	Stein	„	„	0,9950	+ 0,03	7,93	2,3314	0,8475
	664 *l* Most, 100 Pfd. Zucker, 70 *l* Wasser									
9	Gross-Umstadt	Im Knoss	Stein	30./X.	„	0,9940	— 0,07	8,47	2,3850	0,858
	100 *l* Most, 28 Pfd. Zucker, 25 *l* Wasser									
10	Heubach	Wolfsgarten	Sand, Lett.	30./X	„	0,9965	± 0	6,50	2,0500	0,8550
	10 *l* Most, 1 Pfd. Zucker, 1 *l* Wasser									
11	Heubach	Hardtberg	Letten	16./X.	„	0,9992	± 0	6,02	1,8260	0,7550
	10 *l* Most, 1 Pfd. Zucker, 1 *l* Wasser									
12	Heubach	Auf der Eich	Sand	16./X.	Oe., R., Gutedel	0,9979	± 0	5,14	1,6620	0,6113
	10 *l* Most, 1 Pfd. Zucker, 1 *l* Wasser									
13	Heubach	Kothe Aecker	Letten	16./X.	Oe., Ries.	0,9941	+ 0,03	8,01	2,2416	0,8400
	160 *l* Most, 40 Pfd. Zucker, 40 *l* Wasser									
14	Heubach	Auf der Eich	Sand	16./X.	Oesterr.	0,9970	+ 0,03	5,84	1,8674	0,8475
	10 *l* Most, 1 Pfd. Zucker, 1 *l* Wasser									
15	Klein-Umstadt	Stachelberg	Löss, Kies	28./X.	Oe., Ries.	0,9940	+ 0,4	8,35	1,9020	0,5100
	1200 *l* Most, 100 *kg* Zucker, 200 *l* Wasser									
16	Klein-Umstadt	Gem. Lage	Löss, Kies, Stein	28./X.	„	0,9936	— 0,3	7,38	1,7874	0,4800
	1200 *l* Most, 125 *kg* Zucker, 200 *l* Wasser									
17	Klein-Umstadt	Neuberg	Kies	30./X.	Oe., R., Gutedel	0,9958	+ 0,03	9,56	1,9420	0,7600
	160 *l* Most, 35 Pfd. Zucker, 35 *l* Wasser									
18	Klein-Umstadt	Auf d. Platte	Kies	18./X.	„	0,9961	± 0	6,83	2,1894	0,9000
	160 *l* Most, 25 Pfd. Zucker, 25 *l* Wasser									
19	Klein-Umstadt	Gem. Lage	Lett., Kies, Stein	18./X.	„	0,9943	+ 0,1	9,42	1,7960	0,5620
20	„	Hönig. Gotthelft. Hickenbg.	Kies	„	Oe., R., Gutedel, Tram.	0,9964	— 0,2	5,96	1,8334	0,6075
	160 *l* Most, 30 Pfd. Zucker, 30 *l* Wasser									
21	Klein-Umstadt	Neuberg	Kies	30./X.	Oe., R., Gutedel	0,9957	± 0	8,63	2,1848	0,862
	160 *l* Most, 30 Pfd. Zucker, 30 *l* Wasser									
					Maxima:	0,9962	—	9,56	2,5504	0,9600
					Minima:	0,9932	—	5,14	1,6620	0,4800

Weinbaubezirk:

Laufende Nummer	Gemarkung	Lage	Bodenart	Zeit der Lese	Traubensorte	Specifisches Gewicht	Polarisation	Alkohol	Extract	Freie Säuren
1	Büdingen	Pfefferwald	Verw. roth. Sandst. mit wenig Thon	14./X.	Sylv., Ries.	1,0004	± 0	8,49	2,0000	0,7800
	10 *l* Most, 10 *l* Wasser, 2½ *kg* Zucker				Sylv., Ries.	1,0034	± 0	4,17	2,6462	1,4200
2	Büdingen	Pfefferwald	Verw. roth. Sandst. mit wenig Thon	14./X.						

Odenwald (Hessen).

H. Weller.)

Jahrgang 1896.

Nicht flüchtige Säuren als Weinsäure berechnet %	Glycerin %	Glycerin: Verhältniss zu 100 Alkohol	Zucker gewichts-analytisch %	Mineral-bestandtheile %	Schwefelsäure SO_3 %	Phosphorsäure P_2O_5 %	Borsäure, qualitativ	Auf 100 Extract Mineralstoffe	Extractrest, säure- u. zuckerfrei %
0,7410	0,8261	9,8	0,1194	0,2530	0,0118	0,0233	vorhand.	10,1	1,69
—	0,8351	10,4	0,0788	0,2532	0,0304	0,0362	„	10,0	1,69
—	0,7360	8,53	0,0440	0,2790	0,0148	0,0344	0	12,4	1,65
0,7065	0,8179	9,2	0,0781	0,1836	0,0080	0,0247	vorhand.	7,6	1.65
—	0.7164	8,0	0,0893	0,2394	0,0142	0,0346	„	9,7	1,54
—	0,7680	10,2	0,0721	0.2684	0,0358	0,0287	„	10,5	1,64
0,4590	0,7775	9,4	0	0,2608	0,0115	0,0268	0	12,6	1,56
0,7785	0,7922	10,0	0,0795	0,2354	0,0156	0,0367	vorhand.	10,9	1,48
0,8153	0,8419	10,0	0,1041	0,1878	0,0105	0,0279	„	7,9	1,52
0,7590	0,5977	9,2	0,0493	0,2090	0,0172	0,0233	„	10,2	1,20
0,6620	0,4449	7,3	0,0697	0,2300	0,0304	0,0285	„	12,5	1,07
0,5393	0,4099	8,0	0,0372	0,2352	0,0210	0,0140	„	14,1	1,05
0,7905	0,7235	9,0	0,0913	0,2280	0,0080	0.0247	„	10,2	1,40
0,7867	0,4898	8,4	0,0355	0,2004	0,0089	0,0312	„	10,8	1,02
0,4210	0,6000	7,2	0,1760	0,2200	0,0289	0,0268	—	11,5	1,32
—	0,6424	8,7	0,0984	0,2048	0,0124	0,0217	vorhand.	11,5	1,31
0,6964	0,7290	7,6	0,0914	0,1836	0,0280	0,0255	„	9,5	1,18
—	0,6042	8,8	0,0845	0,2224	0.0138	0,0265	„	10,2	1,29
—	0,7160	7,59	0,0821	0,2050	0.0429	0,0293	0	11,4	1,23
—	0,5602	9,4	0,0597	0,2462	0,0191	0,0291	0	13,4	1,23
—	0,6720	7,08	0,1070	0,2760	—	—	—	10,4	1,32
—	0,8419	10,4	0,1760	0,2790	0,0429	0,0367	—	13,4	1,69
—	0,4099	7,08	0	0,1836	0,0080	0,0140	—	7,6	1,02

Oberhessen.

Nicht flüchtige Säuren als Weinsäure berechnet %	Glycerin %	Glycerin: Verhältniss zu 100 Alkohol	Zucker gewichts-analytisch %	Mineral-bestandtheile %	Schwefelsäure SO_3 %	Phosphorsäure P_2O_5 %	Borsäure, qualitativ	Auf 100 Extract Mineralstoffe	Extractrest, säure- u. zuckerfrei %
0,6930	0,6138	7,2	0,2200	0,1506	—	0,0235	—	7,5	1,10
1,3300	0,2907	7,0	0,1200	0,2614	—	0,0472	—	9,9	1,21

Weinbaubezirk: Mosel und Saar.

(Dr. Schnell.)

A. Moste. *Jahrgang 1896.*

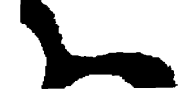
Lfde. Nummer	Gemarkung	Bodenart	Traubensorte	Tag der Lese	Most-gewicht (Grade Oechsle)	Zucker %	Säure %
1	Coenen (roth)	Thonschiefer	Frühburgunder	19./IX.	65	12,99	1,103
2	Schengen (weiss)	Kalkboden	Kleinberger	4./X.	48	9,20	1,290
3	Wawern (Vorlese)	Thonschiefer	Riesling	11./X.	85	18,90	1,310
4	Pichter (bei Trier)	Schiefer	Riesling und Kleinberger	„	55	10,71	1,130
5	Olewig (bei Trier)	leicht. Schiefer	Riesling	13./X.	58,5	11,58	1,170
6	Langsur	Kalkboden	Kleinberger	18./X.	57	11,78	1,620
7	Nittel	„	„	20./X.	52	9,74	1,170
8	Schengen	„	„	19./X.	47	8,773	1,388
9	Nennig	„	„		48,5	9,12	1,213
10	Wawern (Hauptlese)	Thonschiefer	Riesling	22./X.	51,5	9,84	1,405
11	„	„	„	„	54,5	10,6	1,380
12	Ehnen	Muschelkalk	Kleinberger	„	46	8,56	1,170
13	Filzen	Thonschiefer	Riesling und Kleinberger	„	55	11,10	1,310
14	Coenen (roth)	„	schwarzer Burgunder	23./X.	78	15,86	0,848
15	Conz	„	Riesling und Kleinberger	„	60	11,99	1,180
16	Nittel	Kalkboden	Kleinberg	„	47,5	8,906	1,415
17	Conz	Thonschiefer	Riesling und Kleinberger	„	57	11,35	1,228
18	Canzem	„	Riesling	„	61,5	12,40	1,243
19	Wiltingen	„	„	„	57,5	11,40	1,138
20	Igel	Kalkboden	Kleinberger	24./X.	50	9,50	1,208
21	Coenen (roth)	Thonschiefer	schwarzer Burgunder	„	75,5	15,64	0,738
22	Leiwen	Schiefer mit Lehm	Riesling und Kleinberger	„	60,5	12,14	1,228

23	Crettnach	Thonschiefer	Riesling	24./X.	60	12,01	1,400
24	Ockfen	„	„	25./X.	55,8	10,08	1,470
25	Kesten	„	Riesling u. etw. Kleinberger	„	60	12,28	1,468
26	Pisport	„	Riesling	„	64	13,07	1,036
27	„	„	„	„	60	11,90	0,999
28	Pichter (bei Trier)	Schiefer	Kleinberger	26./X.	53	10,27	0,934
29	Ensch	„	Riesling und Kleinberger	„	53	10,37	1,252
30	Bullay	„	„	„	49	9,21	1,450
31	Schoden	Thonschiefer	Riesling	25./X.	62	12,50	1,295
32	Rievenig	leichter Schiefer	Riesling und Kleinberger	26./X.	46,5	8,66	1,361
33	Detzem	Schiefer	„	„	61	12,15	1,265
34	Scharzhofberg	Thonschiefer	Riesling	„	79	16,72	1,085
35	Mehring	Schiefer	„	„	67	13,57	1,107
36	Pölich	„	„	„	63	12,80	1,120
37	Okfen	„	„	„	53	10,42	1,372
38	Leiwen	lehmiger Schiefer	Riesling und Kleinberger	„	56	10,87	1,238
39	Neumagen	„	„	„	54	10,12	1,215
40	Filzen	Schiefer	„	„	55,7	10,08	1,597
41	Schweich	„	„	27./X.	60	11,93	1,156
42	Ockfen	Thonschiefer	Riesling	„	60,5	12,11	1,498
43	Zeltingen	„	„	„	51	9,73	1,402
44	Minheim	„	„	„	51,5	9,84	1,243
45	Croev	„	„	„	59	11,75	1,490
46	Dhron	„	„	„	58	11,53	0,9875
47	Ockfen	„	„	„	53	10,42	1,370
48	Mertesdorf	„	„	28./X.	58,8	11,70	1,314
49	Grünhaus	„	„	6./XI.	65	13,19	1,088
50	Casel	„	„	11./XI.	55	10,45	1,200
51	„	„	„	17./XI.	56	11,00	1,290

Weinbaube

B. Weine.

Lfde. Nummer	Gemarkung	Bodenart	Trauben-sorte	Specifisches Gewicht	100 cc	
					Extract	Unvergohr. Zucker.
1	Schoden	Schiefer	Riesling	0,9992	2,4082	0,1096
2	Ockfen	"	"	1,00025	2,3308	0,1350
3	Olewig	lehm. Schiefer	"	0,9988	2,1406	0,1010
4	Mehring	Schiefer	Riesling und etw. Kleinberger	0,9901	1,9896	0,1144
5	"	"	"	0,9936	2,2798	0,0920
6	"	"	"	0,9938	2,1218	0,1200
7	"	"	"	0,9940	1,9580	0,0880
8	"	"	"	0,9949	1,7820	0,0840
9	Leiwen	"	"	0,9974	2,1840	0,0536
10	"	"	"	0,9995	2,2904	0,0732
11	Dhron	"	Riesling	0,9978	1,9250	0,1248
12	"	"	"	0,9987	1,9130	0,0882
13	Pisport	"	"	0,9983	2,2674	0,0450
14	"	"	"	0,9975	2,2672	0,1158
15	"	"	"	0,9980	2,2860	0,1294
16	"	"	"	0,9982	2,5490	0,0924
17	"	"	"	0,9982	2,2034	0,1010
18	"	"	"	0,9992	2,0166	0,0886



el und Saar.

ell.)

Jahrgang 1896.

	Wein enthalten Gramme									Polarisation
	Gesammt Weinsäure	Freie Weinsäure	Alkohol	Glycerin	Mineral-bestandtheile	Schwefelsäure SO_3	Phosphorsäure P_2O_5	Chlor	Stickstoff	20 *mm* °W.
l	0,3975	0,1200	6,14	0,6465	0,1814	0,0312	0,0205	0,0053	0,0441	— 0,3432
3	0,3900	0,0975	5,14	0,5079	0,1710	0,0282	0,0224	0,0036	0,0445	± 0
5	0,3900	0,1275	5,51	0,5032	0,1818	0,0303	0,0285	0,0057	0,0287	± 0
2	0,3450	0,0521	6,73	0,5924	0,1616	0,0120	0,0150	0,0052	0,0301	— 0,1496
3	0,3750	0,0825	7,12	0,6123	0,1726	0,0119	0,0268	0,0050	0,0224	± 0
3	0,5175	0,2250	6,86	0,5623	0,1464	0,0148	0,0179	0,0061	0,0364	— 0,1122
)	0,3900	0,0975	6,79	0,6157	0.1580	0,0114	0,0230	0,0049	0,0350	± 0
)	0,3750	0,0750	6,40	0,5215	0,1506	0,0116	0,0162	0,0050	0,0357	± 0
)	0,3975	0,2325	6,79	0,7200	0,1668	0,0172	0,0156	0,0121	0,0315	± 0
l	0,4425	0,0825	5,76	0,5150	0,1924	0,0173	0,0184	0,0043	0,0322	± 0
7	0,3888	0,1020	5,70	0,6010	0,1546	0,0124	0,0274	0,0058	0,0602	— 0,0378
5	0,5100	0,2100	5,38	0,5275	0,1512	0.0158	0,0289	0,0064	0,0399	— 0,1888
l	0,2700	0	6,47	0,6171	0,1844	0,0220	0,0293	0,0074	0,0686	± 0
)	0,2925	0	6,34	0,7520	0 1708	0,0168	0,0279	0,0156	0,0497	± 0
3	0,3150	0	4,89	0,5941	0,1654	0,0186	0,0264	0,0064	0,0462	± 0
5	0,3300	0,0225	7,12	0.7070	0,1550	0,0150	0,0336	0,0078	0,0553	± 0
)	0,3900	0,0825	6,40	0,6633	0,1866	0,0159	0,0289	0,0078	0,0518	± 0
l	0,3863	0,0863	5,83	0.5528	0,1762	0,0193	0,0340	0,0060	0,0399	± 0

Weinbaul

a) Moste.

Lfde. Nummer	Gemarkung	Traubensorte	Spec. Gewicht b. 15° C. = Oechslegrade: direct gefunden	des entgeisteten Mostes	des ursprünglichen Mostes	Bereits gebildeter Alkohol	Extract, berechnet a. d. spec. Gew. m. Hülfe d. Extracttabelle	Gesammtzucker gewichtsanalytisch bestimmt
1	Wachenheim	Riesling u. Oesterreicher	64,0	64,3	65,6	0,16	16,90	14.55
2	Rhodt	Oe., Ries., Gutedel, Tram.	60,5	60,5	60,5	0	15,89	13,06
3	St. Martin	Oesterreicher	61,0	61,0	61,0	0	16.02	13.18
4	"	"	69.0	69,0	69.0	0	18,14	15.61
5	"	"	63,0	63,0	63,0	0	16,55	13,35
6	Edenkoben	"	55,0	55,8	59,2	0,42	14,63	10,96
7	"	"	53,8	54,0	54,9	0,11	14,18	10,63
8	"	Gemischter Satz	67,5	67,8	69,2	0,17	17,82	14,78
9	"	Oesterreicher	57,5	57,0	57,0	0	14,97	11,19
10	Niederhorbach	Gemischter Satz	59,5	60,1	62,5	0,30	15,79	12,32
11	"	Traminer u. Tockayer	67,5	67,9	69,6	0,21	17.84	14,09
12	"	Oesterreicher	57,2	57,7	59,8	0,26	15,16	11.98
13	Frankweiler	"	51,2	51,7	53,8	0,26	13,58	9,84
14	Speyer	Gemischter Satz	62,0	62,2	63,0	0,10	16,34	13,52
15	"	"	67,5	67,5	67,5	0	17,74	15,13
16	"	"	50,0	50,6	53,2	0,32	13,27	9,73
17	Diedesfeld	Oesterreicher	49,5	49,5	49,5	0	13,00	9,52
18	"	Oesterreicher u. Riesling	62,5	62,5	62,5	0	16,42	13,00
19	"	Meistens Riesling	57.0	57,5	59,6	0,26	15,10	12,04
20	Maikammer	Gemischter Satz	63,3	63,4	63,9	0,06	—	—
21	"	Oesterreicher	63,8	63,8	63,8	0	16,77	13,81
22	Burrweiler	"	58,0	58,0	58,0	0	15,23	12,43
23	"	"	67,5	67,5	67,5	0	17,74	15.67
24	Königsbach	Riesling u. Oesterreicher	72,5	72,6	73,1	0,06	19.09	16,56
25	Deidesheim	Oesterreicher	86,0	86,0	86,0	0	22,65	19,80
26	Forst	Tram., Oest. u. Riesl.	77,5	77,5	77,5	0	20,38	17,98
27	Kallstadt	Oesterreich. u. Traminer	70,0	70,0	70,0	0	18,40	15,96
28	Albersweiler	Traminer	72,5	72,8	74,1	0,16	19,14	16,85
29	"	Riesling	52,5	52,5	52,5	0	13,79	11,75
30	"	Oesterreicher	64,0	64.1	64,6	0,06	16,85	14,21



:heinpfalz.
:alenke.)

Jahrgang 1896.

(...) säure berechnet	100 cc Most enthalten Gramme											Alkalinität der Asche in cc Normalalkali	Polarisation (Drehung im 200 mm Rohr)
	Weinsäure:			Aepfelsäure insgesammt	Mineral-bestandtheile (Asche)	Phosphorsäure P_2O_5	Schwefelsäure SO_3	Kalk CaO	Magnesia MgO	Gesammt-Nichtzucker	Neutraler Nichtzucker		
	insgesammt	halbgebunden	frei										
16	—	—	—	—	0,330	—	—	—	—	2,35	1,19	3,40	— 6,61
54	0,65	0,47	0,18	1,01	0,304	—	—	—	—	2,83	1,29	3,15	— 5,22
69	—	—	—	—	0,296	—	—	—	—	2,84	1,15	3,30	— 5,18
57	—	—	—	—	0,312	—	—	—	—	2,53	0,96	3,35	— 6,42
66	0,735	0,535	0,20	1,08	0,314	—	—	—	—	3,20	1,54	3,55	— 5,14
55	—	—	—	—	0,364	—	—	—	—	3,67	2,12	3,95	— 4,82
67	—	—	—	—	0,362	—	—	—	—	3,55	1,88	4,10	— 4,11
48	—	—	—	—	0,334	—	—	—	—	3,04	1,56	3,85	— 6,25
04	—	—	—	—	0,322	—	—	—	—	3,78	1,74	3,80	— 4,03
43	—	—	—	—	0,370	—	—	0,027	0,013	3,47	2,04	4,00	— 4,93
66	—	—	—	—	0,366	—	—	—	—	3,75	2,09	4,00	— 5,53
58	—	—	—	—	0,328	—	—	—	—	3,18	1,60	3,10	— 4,91
78	—	—	—	—	0,420	—	—	—	—	3,72	1,94	4,10	— 3,94
35	—	—	—	—	0,366	—	—	—	—	2,82	1,47	4,00	— 5,50
58	—	—	—	—	0,258	—	—	—	—	2,61	1,03	3,35	— 5,80
35	—	—	—	—	0,470	—	—	—	—	3,45	2,19	4,20	— 3,61
88	0,75	0,45	0,30	1,21	0,346	—	—	—	—	3,48	1,60	3,00	— 3,34
46	—	—	—	—	0,344	—	—	—	—	3,42	1,96	3,20	— 5,48
30	—	—	—	—	0,360	—	—	—	—	3,06	1,76	3,40	— 4,99
56	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
56	0,49	0,49	0	1,17	0,360	—	—	—	—	2,96	1,40	3,75	— 5,12
62	0,63	—	—	—	0,310	—	—	—	—	2,80	1,18	—	— 4,69
08	0,51	—	—	—	0,288	—	—	—	—	2,07	0,99	—	— 6,87
28	—	—	—	—	0,360	—	—	—	—	2,53	1,25	3,80	— 7,48
98	—	—	—	—	0,364	—	—	—	—	2,85	1,87	3,65	— 9,56
07	—	—	—	—	0,284	—	—	—	—	2,40	1,33	2,90	— 8,15
12	—	—	—	—	0,346	—	—	—	—	2,44	1,32	3,80	— 7,08
14	—	—	—	—	0,252	—	—	—	—	2,29	1,15	3,00	— 6,15
93	0,56	0,42	0,14	0,52	0,244	0,014	—	—	—	2,04	1,11	2,80	— 5,51
38	—	—	—	—	0,300	0,026	—	—	—	2,64	1,26	3,40	— 6,21

Weinbaube

a) Moste.

Lfde. Nummer	Gemarkung	Traubensorte	Spec. Gewicht b. 15° C. = Oechslegrade			Bereits gebildeter Alkohol	Extract, berechnet a. d. spec. Gew. m. Hülfe d. Extracttabelle	Gesammtzucker gewichtsanalytisch bestimmt	M
			direct gefunden	des entgeisteten Mostes	des ursprünglichen Mostes				
31	Edesheim	Oesterreicher	64,0	64,0	64,0	0	16.82	13,18	6.
32	„	„	56,5	56,5	56,5	0	14,84	11.30	5.
33	Gleiszellen-Gleishorbach	Tokayer u. Gutedel	63,0	63,6	66,0	0,30	16.71	13,81	6,
34	„	Gutedel, Oe., Ries. u. Elbl.	62,7	62,7	62,7	0	16,47	13,58	6,
35	Gleiszellen-Gleishorbach	Gutedel, Oe., Ries. u. Elbl.	59,0	59,4	60,9	0,19	15,60	12,83	6,
36	Eschbach	Oesterreicher	61,2	61,2	61.2	0	16,07	13,58	6,
37	„	Gutedel	62,5	62,5	62,5	0	16,42	14,72	7,
38	Wachenheim	Oesterreicher	69,2	69,2	69,2	0	18,19	15,55	7,
39	Heuchelheim	Gutedel, Oe. u. Elbling	57,5	57,8	58,7	0,12	15,16	12,95	6,
40	„	Gutedel	61,2	61,3	61,8	0,06	16,10	14,21	7.1
41	Dürkheim	Nicht angegeben	58,0	58,0	58,0	0	15,23	12,66	6,3
42	„	„	70,0	70,4	72,6	0,26	18,50	15,55	7,9
43	„	„	76,0	76,2	77,1	0,11	20,04	16,97	8,6
44	Mörzheim	Gutedel	62,0	62,0	62,0	0	16,29	13,92	7,0
45	„	Gutedel u. Oesterreicher	48,8	48,8	48,8	0	12,80	10,06	4,7
46	Heiligenstein	Gemischter Satz	55,0	55,2	56,1	0,11	14,49	11,92	5,7
47	„	Traminer u. Franken	65,5	65,5	65,5	0	17,21	14,67	7,2
48	„	Traminer	61.5	61,5	61,5	0	16,16	13,63	6,5
49	Klingenmünster	Traminer u. Oesterreich.	61,6	61,6	61,6	0	16,16	13,06	6.3
50	„	Oesterreicher	54,6	54,9	56.2	0,16	14,42	10,96	5,4
51	Hambach	„	63 0	64,1	68,7	0,57	16,85	13,52	6,8
52	„	Riesling u. Oesterreicher	70,3	70,7	72,7	0,24	18,56	15,91	7 9
53	„	Riesling	69,3	69,9	72,5	0,32	18,37	15,19	7,6
54	Ruppertsberg	Oesterreicher	60,2	60,4	61,3	0.11	15,86	13,46	6.8
55	„	Riesling u. Oesterreicher	68,6	68,8	69,4	0,08	18,09	15,19	7,9
56	Dürkheim	„	82,6	83,0	84,7	0,21	21,85	19,32	9,9
57	Dirmstein	Riesling	67,8	67,8	67,8	0	17,83	14.61	7,3
58	„	Oesterreicher u. Riesling	57,0	57,3	58.6	0.16	15,05	12 60	6,4
59	Zell	Tokayer	65.0	65,0	65,0	0	17,08	13,81	7,3
60	„	Gemischter Satz	74,0	74,0	74,0	0	19,46	15,96	8,2

heinpfalz.

alenke.)

Jahrgang 1896.

säure berechnet	100 cc Most enthalten Gramme: Weinsäure: insgesammt	halbgebunden	frei	Aepfelsäure insgesammt	Mineralbestandtheile (Asche)	Phosphorsäure P_2O_5	Schwefelsäure SO_3	Kalk CaO	Magnesia MgO	Gesammt-Nichtzucker	Neutraler Nichtzucker	Alkalinität der Asche in cc Normalalkali	Polarisation (Drehung im 200 mm Rohr)
4	0,645	0,495	0,15	1,20	0,326	0,022	—	—	—	3,64	1,90	3,30	— 5,22
8	0,68	0,55	0,13	1,31	0,340	0,016	—	—	—	3,54	1,66	3,70	— 4,13
2	0,525	0,435	0,09	0,90	0,260	—	—	—	—	2,90	1,58	2,90	— 5,53
8	—	—	—	—	0,308	0,028	—	—	—	2,89	1,41	3,40	— 5,30
9	—	—	—	—	0,320	0,049	—	—	—	2,77	1,38	3,15	— 5,13
7	0,555	0,425	0,13	0,91	0 288	0,032	—	—	—	2,49	1,12	2,85	— 5,32
5	0,495	0,375	0,12	0,66	0,246	0,030	—	—	—	1,70	0,75	2,50	— 6,60
9	0,430	0,430	—	0,78	0,366	—	—	—	—	2,64	1,55	3,80	— 7,17
3	0,54	0,49	0,05	0,92	0,302	—	—	—	—	2,23	0,90	3,30	— 5,07
8	0,45	0,45	0	0,76	0,318	—	—	—	—	1,89	0,81	3,00	— 6,24
7	—	—	—	—	0,416	—	—	—	—	2,57	1,50	4,40	— 5,54
8	0,37	0,37	0	0,89	0,416	—	—	—	—	2,95	1,77	4,25	— 7,30
4	—	—	—	—	0,496	—	—	—	—	3,07	2,03	5,15	— 7,81
2	0,46	0,46	0	0,89	0,334	—	—	—	—	2,37	1,15	3,45	— 6,28
1	0,47	0.47	0	1,22	0,303	—	—	—	—	2,74	1,13	3,35	— 3,53
9	—	—	—	—	0,320	—	—	—	—	2.57	1.18	3,30	— 4,44
7	—	—	—	—	0,316	—	—	—	—	2,54	1,27	—	— 5,95
7	—	—	—	—	0.300	—	—	—	—	2,53	1,16	—	— 5,07
8	0,45	0.45	0	1,03	0,340	—	—	—	—	3,10	1,72	3,60	— 5,07
1	—	—	—	—	0,361	—	—	—	—	3,46	1,95	3,50	— 4,52
1	—	—	—	—	0,410	—	—	—	—	3,33	2,12	4,00	— 6.49
6	—	—	—	—	0,344	—	—	—	—	2,65	1,39	3,10	— 7,35
6	—	—	—	—	0,304	—	—	—	—	3,18	1,92	3,10	— 7,35
4	0,45	0,45	0	0,84	0,312	—	—	—	—	2,40	1,26	3,10	—
2	0,40	0,40	0	0,64	0,364	—	—	—	—	2,90	1,98	3,75	— 7,61
8	0 31	0.31	0	0,56	0,284	—	—	—	—	2,53	1,75	3,00	— 9,04
9	—	—	—	—	0.310	—	—	—	—	3,22	1.73	3.40	— 6,28
5	0,46	0,46	0	0,63	0.320	—	—	—	—	2,45	1,50	3,30	— 5,92
3	0,41	0,41	0	0,69	0,350	—	—	—	—	3,27	2.29	3,40	— 7,18
0	0,47	0,47	0	0,86	0,328	—	—	—	—	3,50	2.30	3,50	— 7,60

Weinbauber

a) Moste.

Lfde. Nummer	Gemarkung	Traubensorte	Spec. Gewicht b. 15° C. = Oechslegrade			Bereits gebildeter Alkohol	Extract, berechnet a. d. spec. Gew. m. Hülfe d. Extracttabelle	Gesammtzucker gewichtsanalytisch bestimmt	D
			direct gefunden	des entgeisteten Mostes	des ursprünglichen Mostes				
61	Zell	Oesterreicher	58,7	58,7	58.7	0	15,42	12,66	6,
62	"	Gemischter Satz	59,2	59.2	59,2	0	15,55	12.32	6,
63	Haardt	Oesterreicher	58,8	60,3	66,8	0.80	15,84	12.83	6,
64	"	"	64,8	64.8	64,8	0	17,03	14,32	7,
65	Grosskarlbach	Riesling	53,2	53,2	53,2	0	13,97	10,96	5,
66	"	"	49,8	49.8	49,8	0	13,08	10,06	5,
67	"	Oesterreicher	53,1	53,3	53,9	0,08	14,01	11.02	5,
68	Leinsweiler	Gutedel u. Oesterreicher	60,2	60.2	60,2	0	16,34	13,00	6,
69	Leinsweiler	Oesterreicher	52,2	52,5	53,8	0,16	13,79	10,85	5,
70	"	Gutedel u. Oesterreicher	55,6	55,6	55,6	0	14,60	11,58	5,
71	Berghausen	Tram. m. w. Riesl.	64,2	64,2	64,2	0	16,87	13,58	6,
72	"	Gemischter Satz	61,8	62,0	62,6	0,08	16,29	13.18	6,
73	Weyher	Franken u. Traminer	64,4	64,5	65,9	0,15	16,92	13,84	6,
74	"	Franken	60,1	60,1	60,1	0	15,79	13,14	6,
75	"	"	60,0	60,2	62,0	0,20	15,76	13,06	6,
76	Wachenheim	$^3/_4$ Oesterr., $^1/_4$ Tram.	62,0	62,3	64,4	0,24	16,29	13,31	6,
77	"	Ries., Oest., Tram.	73,6	74,1	76,4	0,28	19,35	15,70	8,
78	Dürkheim	Oesterreicher u. Riesling	68,5	68,7	69,8	0,13	18,01	14.65	7,
79	Obermoschel	Gemischter Satz	62,0	62.0	62,0	0	16.29	14,32	7,
80	"	"	59.0	59,0	59,0	0	15,50	13,06	6,
81	"	"	61,0	61,0	61,0	0	16,02	13,46	6,
82	Erpolzheim	Oest., Tram., Riesl.	65,0	65,2	66,1	0,11	17,13	14,21	7,
83	Leistadt	Oesterreicher	64,7	64,9	65,7	0,10	17,05	14,15	7,
84	"	"	59,1	59.1	59,1	0	15,53	12,49	6,
85	Wolfstein	Traminer u. Riesling	61,2	61.2	61,2	0	16,05	13,33	6,
86	"	Oesterreicher	62,4	62,6	63,4	0,10	16,39	14,15	7,
87	"	Traminer u. Riesling	58,4	58,4	58,4	0	15.31	12,68	6,
88	Ellerstadt	Oest. m. etwas Tram.	69,9	70,4	72,6	0,27	18,37	14,70	7,
89	Zell	Oesterreicher	72,7	72,7	72,7	0	19.08	16.50	8,
90	Gimmeldingen	"	59,8	60,1	61,6	0,18	15,71	13.47	6.

heinpfalz.
ıenke.)

Jahrgang 1896.

…säure berechnet	100 cc Most enthalten Gramme: Weinsäure: insgesammt	halbgebunden	frei	Aepfelsäure insgesammt	Mineralbestandtheile (Asche)	Phosphorsäure P_2O_5	Schwefelsäure SO_3	Kalk CaO	Magnesia MgO	Gesammt-Nichtzucker	Neutraler Nichtzucker	Alkalinität der Asche in cc Normalalkali	Polarisation (Drehung im 200 mm Rohr)
6	—	—	—	—	0,298	—	—	0,019	—	2,76	1,50	3,20	— 5,86
0	—	—	—	—	0,338	—	—	—	—	3,23	1,93	3,80	— 5,73
7	—	—	—	—	0,360	—	—	0,016	—	3,01	1,84	3,70	— 6,59
8	—	—	—	—	0,362	—	—	0,018	—	2,71	1,63	3,95	— 6.65
4	—	—	—	—	0,304	—	—	—	—	3,01	1,57	3,40	— 5,00
4	—	—	—	—	0,240	—	—	—	—	3,02	1,28	2,75	— 4,52
1	—	—	—	—	0,328	—	—	—	—	2,99	1,98	3,75	— 5,39
2	—	—	—	—	0,274	—	—	—	—	3,34	2,22	2,90	— 5,97
8	—	—	—	—	0,300	—	—	—	—	2,94	1,56	3,20	— 4,56
6	—	—	—	—	0,332	—	—	—	—	3,02	1,66	3,30	— 4,89
0	—	—	—	—	0,310	—	—	—	—	3,29	2,19	3,60	— 6,38
9	—	—	—	—	0,320	—	—	—	—	3,11	2,12	3,45	— 6.10
2	0,58	0,50	0,08	0,79	0,284	—	—	—	—	3,08	1,86	3,30	— 5,77
0	—	—	—	—	0,318	—	—	—	—	2,65	1,35	3,15	— 5,26
2	—	—	—	—	0,280	—	—	0,018	0,0136	2,70	1,58	3,05	— 5,51
6	—	—	—	—	0,355	0,045	—	—	—	2,98	2,00	3,65	— 6,40
9	—	—	—	—	0,422	0,051	—	—	—	3,65	2,76	4,30	— 8.18
2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3,36	2,34	—	— 6,96
5	0,38	0,38	0	0,68	0.260	—	—	—	—	1,97	1,02	2,90	— 6,92
7	—	—	—	—	0,346	—	—	—	—	2,44	1,37	3.70	— 5,79
2	0,46	0,46	0	0.89	0,300	—	—	—	—	2,56	1,34	3,40	— 5,80
8	—	—	—	—	0.432	—	—	—	—	2,92	1,94	4,60	— 6,64
9	—	—	—	—	0,326	—	—	—	—	2,90	1,81	3,50	— 6,52
0	0,31	0,31	0	1.22	0,418	—	—	—	—	3,04	1,54	4,05	— 5,13
4	—	—	—	—	0,314	—	—	—	—	2,72	1,68	3,40	— 6,15
2	—	—	—	—	0,336	—	—	—	—	2,24	1,32	3,50	— 6,43
3	—	—	—	—	0,380	—	—	—	—	2,63	1,70	4.00	— 5.90
6	—	—	—	—	0.416	—	—	—	—	3,67	2,71	3,95	— 7,50
1	0,45	0.45	0	0,61	0,404	—	0,012	—	—	2,58	1,67	4.65	— 7,97
9	0,33	0.33	0	0,74	0,348	—	—	—	—	2,24	1,25	3,40	— 6,44

Weinbaubezirk:

a) Moste. (Dr.

Lfde. Nummer	Gemarkung	Traubensorte	Spec. Gewicht b. 15° C. = Oechslegrade: direct gefunden	des entgeisteten Mostes	des ursprünglichen Mostes	Bereits gebildeter Alkohol	Extract, berechnet a. d. spec. Gew. m. Hülfe d. Extracttabelle	Gesammtzucker gewichtsanalytisch bestimmt	Davon sind: Lävulose	Dextrose
91	Gimmeldingen	Oesterreicher u. Riesling	67,3	67,9	70,6	0,33	17,69	15,32	7,23	8,09
92	„	Riesling u. Traminer	30,6	37,8	70,4	3,98	—	6,85	3,41	3,44
93	Freinsheim	Oesterreicher u. Riesling	67,2	67,7	69,9	0,27	17,66	14,41	7,22	7,19
94	„	Oesterreicher	53,3	53,7	55,4	0,21	14.00	10,90	5,62	5,28
95	„	„	56,3	57,0	60,0	0,37	14,79	12,24	6,36	5,88
96	Wachenheim	Riesling	67,9	67,9	68,0	0,01	17,84	14,89	7,61	7,28
97	Forst	Oesterreicher u. Riesling	81,0	81,3	82,3	0,13	21,41	18,78	9,84	8,94
98	Rockenhausen	Gemischter Satz	62,2	62,3	62,7	0,05	16,38	14,04	7,18	6,86
99	„	„	67,3	67,4	67,8	0,05	17,71	15,19	7,75	7,44
100	„	„	53,3	53,9	56,5	0,32	14.15	11,08	5,61	5,47
101	Herxheim a. Bg.	Oesterreicher	65,0	65,2	66,1	0,11	17,14	14,04	7,11	6,93
102	„	„	63,6	63,7	64,1	0,05	16,74	13,81	7,10	6,71
103	Forst	Riesling	80,1	80,6	82,4	0,23	21,19	18.16	9,49	8,67
104	Ungstein	Oesterreicher	71.2	71,4	72,3	0,11	18,76	15,78	8,30	7,48
105	„	„	68,8	68,9	69,3	0,05	18,12	15,84	8.21	7,63
106	„	„	82,2	82,5	83,8	0,16	21,71	18,47	9,53	8,94
107	Dackenheim	„	68,0	68.2	69,1	0,11	17.92	14,44	7,34	7,10
108	„	„	64,5	64,5	64,5	0	16,95	13,35	6,82	6,53
109	„	Oesterreicher u. Gutedel	64,0	64.2	64,9	0,09	16,87	14,15	7,38	6,77
110	Lauterecken	Gemischter Satz	44,0	44,9	48,6	0,46	11,81	9,52	5,10	4,42
111	Forst	Oesterreicher u. Riesling	78,0	78,4	80,1	0,21	20,62	17.02	9,10	8,52
112	Kallstadt	Traminer u. Oesterreich.	50,0	53,4	68,2	1.82	14,02	10,74	5,96	4.78
113	„	„	66,0	66,0	66,0	0	17,34	14,49	7,56	6,93
114	„	Oesterr. u. Gewürztram.	67,5	68,1	70,7	0,32	17,90	14,61	7,63	6,98
115	Wachenheim	Riesling	79,5	79,7	80,6	0,11	20,96	17,80	9,30	8,50
116	Albisheim	Oesterreicher	64,2	64,7	66,6	0,24	17,00	14,61	7,58	7,03
117	„	„	43,0	45,2	54,9	1,19	11,86	9,30	5,15	4.15
118	„	Gemischter Satz	45,0	46,9	55,2	1,02	12,33	9,08	5,12	3.96

einpfalz.

lenke.)

Jahrgang 1896.

100 *cc* Most enthalten Gramme											Alkalinität der Asche in *cc* Normalalkali	Polarisation (Drehung im 200 *mm* Rohr)
Weinsäure:			Aepfelsäure insgesammt	Mineral-bestandtheile (Asche)	Phosphor-säure P_2O_5	Schwefel-säure SO_3	Kalk CaO	Magnesia MgO	Gesammt-Nichtzucker	Neutraler Nichtzucker		
ins-gesammt	halb-gebunden	frei										
—	—	—	—	0,354	—	—	—	—	2,37	1,39	3,40	— 7,32
—	—	—	—	0,360	—	—	—	—	—	—	3,50	— 2,69
—	—	—	—	0,380	—	—	—	—	3,25	2,11	3,80	— 6,24
—	—	—	—	0,386	0,05	—	—	—	3,10	1,82	3,60	— 5,19
—	—	—	—	0,408	—	—	0,018	0,0139	2,55	1,59	4,00	— 5,97
—	—	—	—	0,406	—	—	—	—	2,95	1,66	3,70	— 6,88
—	—	—	—	0,390	—	—	0,018	0,015	2,63	1,62	3,90	— 9,43
—	—	—	—	0,274	—	—	—	—	2,34	1,24	3,10	— 6,51
—	—	—	—	0,312	—	—	—	—	2,52	1,36	3,10	— 6,98
—	—	—	—	0,324	—	—	—	—	3,07	1,77	3,15	— 5,01
—	—	—	—	0,410	—	—	—	—	3,10	1,99	4,10	— 6,30
—	—	—	—	0,396	—	—	—	—	2,93	1,81	4.20	— 6,51
—	—	—	—	0,360	—	—	—	—	3,03	1,91	3,90	— 9,04
—	—	—	—	0,340	—	—	—	—	2,98	2,07	3,40	— 8,00
—	—	—	—	0.326	—	—	—	—	2,28	1,46	3,10	— 7.62
—	—	—	—	0,428	—	—	—	—	3,24	2,37	4,30	— 8,82
—	—	—	—	0,468	—	—	—	—	3,48	2,09	4,55	— 6,55
—	—	—	—	0,452	—	—	—	—	3,60	2,20	4,55	— 6,13
0,43	0 43	0	0,78	0,344	—	—	—	—	2,72	1,63	3,50	— 6,98
—	—	—	—	0.272	—	—	—	—	2,29	1,07	3,20	— 5,10
—	—	—	—	0,350	—	—	—	—	3,00	2,03	3,20	— 8,41
—	—	—	—	0,356	—	—	—	—	3,28	2,17	4,00	— 6.37
—	—	—	—	0,366	—	—	—	—	2,85	1,72	4,00	— 7,15
—	—	—	—	0,382	—	—	—	—	3,29	2,21	4,05	— 7,24
—	—	—	—	0,332	—	—	—	—	3,16	1,98	2,90	— 8,85
—	—	—	—	0,320	—	—	—	—	2,39	1,39	3,30	— 7,09
—	—	—	—	0,260	—	—	—	—	2,56	1,28	2,50	— 5,50
—	—	—	—	0,274	—	—	—	—	3,25	2,04	2,80	— 5,44

Weinbaubezir

b) Weine.

(

100 cc Wein enthalten Gramme

Laufende Nummer:	1	2	3	4	5
Gemarkung:	**Herxheim a. Berg**			**Ellerstadt**	
Bodenart:	Kalkstein-boden	Leichter Lettenboden	Lehmboden	Kiesboden	Lehmbod
Traubensorte:	Nicht angegeben	Nicht angegeben	Nicht angegeben	Franken u. Traminer	Franken u Traminer
Spec. Gewicht bei 15° C.	0,9968	0.9979	0,9957	0,9981	0,9958
Alkchol	6,98	6,74	8,08	6,52	7,81
Extract	2,18	2,47	2,20	2,32	2,20
Freie Säure als Weinsäure berechnet .	0,65	0,70	0,64	0,64	0.64
Flüchtige Säure als Essigsäure berechnet	—	—	—	—	—
Nichtflüchtige Säure als Weinsäure berechnet	—	—	—	—	—
Glycerin	0,56	0,58	0,54	0,46	0,58
Zucker	0,08	0,09	0,11	0,06	0,03
Mineralstoffe . . .	0,236	0,269	0.230	0,270	0,244
Schwefelsäure SO_3 .	—	—	—	—	—
Chlor Cl	—	—	—	—	—
Phosphorsäure P_2O_5	0,022	0,022	0,023	—	—
Gesammt-schweflige Säure SO_2 . . .	—	—	—	—	—
Freie Schwefelsäure	—	—	—	—	—
Kalk CaO	—	—	—	0,016	0,013
Magnesia MgO . .	—	—	—	0,016	0,015
Kali K_2O	—	—	—	—	—
Borsäure, qualitativ	vorhanden	vorhanden	vorhanden	vorhanden	vorhanden
Salpetersäure, qualit.	schwache Reaction	schwache Reaction	sehr deutliche Reaction	sehr deutliche Reaction	sehr deutlich Reaction
Gesammt-Weinsäure	0,14	0,15	0,14	0,17	0,15
Freie Weinsäure .	0	0	0	0	0
Alkohol-Glycerin Verhältniss 100:	8,0	8,6	6,7	7,1	7,4
Aklalinität der Asche in *cc* Normal-Akali	2,25	2,30	2,30	1,90	2,20
Polarisation. Drehung im 400 *mm*-Rohr nach Landolt-Lippich	— 0,35	— 0,30	— 0,39	— 0,26	— 0,0[illegible]

Rheinpfalz.
Halenke.)

Jahrgang 1896.

6	7	8	9	10	11
Ruppertsberg		**Wachenheim**			**Forst**
Lehm u.-ettenboden	Sand- u. Kiesboden	Nicht angegeben	Nicht angegeben	Nicht angegeben	Nicht angegeben
Traminer, Riesling u. Oesterreicher	Oesterreicher u. Riesling	Nicht angegeben	Nicht angegeben	Nicht angegeben	Nicht angegeben
0,9974	0,9968	0,9991	0,9994	0,9978	0,9992
7,42	7,42	6,17	7,23	7,93	8,15
2,57	2,43	2,44	3,02	2,80	3,38
0,65	0,60	0,64	0,66	0,74	0,74
0,06	0,05	—	—	—	0,05
0,58	0,54	—	—	—	0,68
0,67	0,72	0,53	0,75	0,69	0,83
0,08	0,04	0,06	0,12	0,08	0,08
0,264	0,247	0,240	0,287	0,237	0,292
—	—	0,012	0,028	0,016	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	0,043
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
0,015	0,0128	—	—	—	—
0,014	0,013	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
vorhanden	vorhanden	vorhanden	vorhanden	vorhanden	vorhanden
0	0	0	0	0	0
0,14	0,13	0,17	0,14	0,16	0,18
0	0	0	0	0	0
9,11	9,66	8,5	10,4	8,7	10,2
2,25	2,20	2,40	2,25	1,90	2,30
— 0,33	— 0,32	— 0,32	0.08	— 0,31	— 0,07

Weinbaubezirk
(D

b) Weine.

Laufende Nummer:	12	13	14	15	16
Gemarkung:	**Forst**		**Mussbach**		**Leistadt**
Bodenart:	Nicht angegeben	Nicht angegeben	Nicht angegeben	Nicht angegeben	Nicht angegeben
Traubensorte:	Nicht angegeben	Nicht angegeben	Nicht angegeben	Nicht angegeben	Nicht angegeben
Spec. Gewicht bei 15° C.	0,9980	0,9986	0,9943	0,9943	0,9986
100 cc Wein enthalten Gramme:					
Alkohol	8,50	9,27	9,15	8,10	6,78
Extract	3,17	3,60	1,98	1,89	2,52
Freie Säure als Weinsäure berechnet	0,89	0,93	0,54	0,54	0,76
Flüchtige Säure als Essigsäure berechnet	0,06	0,06	0,06	0,05	0,05
Nichtflüchtige Säure als Weinsäure berechnet	0,82	0,86	0.47	0,48	0,70
Glycerin	0,81	0,87	0,61	0,57	0,65
Zucker	0,06	0,14	0,08	0,09	0,07
Mineralstoffe	0,292	0,220	0,200	0,195	0,246
Schwefelsäure SO_3	—	—	—	—	—
Chlor Cl	—	—	—	—	—
Phosphorsäure P_2O_5	0,032	0,036	—	—	0,030
Gesammt-schweflige Säure SO_2	—	—	—	—	—
Freie Schwefelsäure	—	—	—	—	—
Kalk CaO	—	—	—	—	—
Magnesia MgO	—	—	—	—	—
Kali K_2O	—	—	—	—	—
Borsäure, qualitativ	vorhanden	vorhanden	vorhanden	vorhanden	vorhanden
Salpetersäure, qualit.	0	0	0	0	0
Gesammt-Weinsäure	0,17	0,19	0,14	0,16	0,17
Freie Weinsäure	0	0	0	0,008	0
Alkohol-Glycerin Verhältniss 100:	9,5	9,4	7,48	7,03	9,6
Alkalinität der Asche in *cc* Normal-Alkali	—	1,85	1.90	1,80	1,70
Polarisation. Drehung im 400 *mm*-Rohr nach Landolt-Lippich	+ 0,24	— 0,09	— 0,32	— 0,34	— 0,09

[R]heinpfalz.
[K]alenke.)

Jahrgang 1896.

17	18	19	20	21	22
Hambach	**Ungstein**			**Dürkheim**	
Thon mit Kalk	Thon mit Kalk	Thon mit Kalk	Sandiger Lehmboden	Kalk mit Lettenboden	Sand mit Lehm
Nicht [a]ngegeben	Oesterreicher	Oesterreicher	Oesterreicher	Sylvaner, Riesling u. Traminer	Sylvaner
0,9923	0,9972	0,9991	0,9981	0,9975	0,9987
9,78	7,53	6,93	6,86	7,80	6,47
2,04	2,40	2,70	2,62	2,79	2,50
0,68	0,55	0,67	0,57	0,53	0,60
0,06	—	—	—	0,05	0,06
0,61	—	—	—	0,47	0,53
0,75	0,74	0,74	0,70	0,62	0,53
0,15	0,06	0,05	0,06	0,12	0,09
0,178	0,228	0,268	0,276	0,336	0,308
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
0,017	0,030	0,032	0,035	0,024	0,026
—	—	—	—	0,0028	0,0032
—	—	—	—	0,0009	0,0014
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	0,12	—
—	—	—	—	—	—
0	0	0	0	0	0
0,15	0,15	0,14	0,13	0,13	0 15
0	0	0	0	0	0
7,7	9,8	10,7	10,2	8,0	8,3
1,80	2,10	2,10	2,10	2,90	2,45
— 0,27	— 0,04	+ 0,06	— 0,13	— 0,16	— 0,27

Weinbaubezirk: Rheinpfalz.

b) Weine. (Dr. Halenke.) ***Jahrgang 1896.***

Laufende Nummer:	23	24	25	26
Gemarkung:	**Dürkheim**	**Freinsheim**		
Bodenart:	Leichter Sandboden	Nicht angegeben	Nicht angegeben	Nicht angegebe
Traubensorte:	Sylvaner	Nicht angegeben	Nicht angegeben	Nicht angegebe
Spec. Gewicht bei 15° C.	0,9979	0,9938	0,9931	0,9940
100 cc Wein enthalten Gramme				
Alkohol	6,21	9,57	9,80	9,80
Extract	2,26	2,51	2,18	2,54
Freie Säure als Weinsäure berechnet	0,59	0,62	0,55	0,66
Flüchtige Säure als Essigsäure berechnet	—	0,05	0,06	0,08
Nichtflüchtige Säure als Weinsäure berechnet	—	0,56	0,47	0,56
Glycerin	0,56	0,59	0,60	0,57
Zucker	0,08	0,12	0,08	0,09
Mineralstoffe	0,280	0,230	0,200	0,240
Schwefelsäure SO_3	—	—	—	—
Chlor Cl	—	—	—	—
Phosphorsäure P_2O_5	0,026	—	0,029	0,034
Gesammt-schweflige Säure SO_2	0,0021	—	—	—
Freie Schwefelsäure	0,0008	—	—	—
Kalk CaO	—	—	—	—
Magnesia MgO	—	—	—	—
Kali K_2O	—	—	—	—
Borsäure, qualitativ	—	—	—	—
Salpetersäure, qualit.	0	0	0	0
Gesammt-Weinsäure	0,14	0,135	0,120	0,112
Freie Weinsäure	0	0	0	0
Alkohol-Glycerin Verhältniss 100:	9,1	6,16	6,12	5,82
Alkalinität der Asche in *cc* Normal-Alkali	2,0	2,1	1,5	2,0
Polarisation. Drehung im 400 *mm*-Rohr nach Landolt-Lippich	— 0,25	— 0,15	— 0,06	— 0,09

Moste. (Dr. Kellermann.) ***Jahrgang 1896.***

Lfde. Nummer	Gemarkung	Bodenart	Behandlung	Traubensorte	Spec. Gewicht bei 15° C. direct-gef.	Spec. Gewicht bei 15° C. ursprüngl.	Zucker %	Alkohol %	Freie Säure %
1	Wannenthal	Thon	Stallmist und Kupfer-vitriolsoda	Elbling	1,0465	1,0486	7,41	0,21	1,20
2	Enzisweiler	"		Gemischt	1,0540	1,0540	11,56	0	1,30
3	Nonnenhorn	Kies		Elbling	1,0590	1,0590	12,0	0	1,40
4	Wasserburg	"		"	1,0572	1,0572	11,79	0	1,38
5	"	"		Gemischt	1,0720	1,0720	14,89	0	1,35
6	Alwind	"		Burgunder	1,0610	1,0674	13,93	0,64	1,15

Wein. ***Jahrgang 1895.***

Gemarkung	Spec. Gewicht bei 15° C.	In 100 cc Wein sind enthalten Gramme									
		Alkohol	Extract	Freie Säure	Flüchtige Säure	Nicht-flüchtige Säure	Zucker	Glycerin	Schwefel-säure	Mine-ral-stoffe	Polari-sation Laurent 200 *mm*
Alwind	0,9971	7,12	2,268	0,546	0,034	0,504	0,086	0,6475	0,0242	0,2624	— 0° 16′

Weine.

Weinbaubezirk: Baden.
(Geh. Hofrath Nessler.)

Jahrgang 1896.

Laufende Nummer	Gemarkung	Traubensorte	Spec. Gewicht	Alkohol %	Glycerin %	Extract %	Mineralstoffe %	Freie Säure %	Flüchtige Säure % (Essigsäure)	Zucker %	Polarisation °V. S.	Bemerkungen
		Ortenau.										
1	Altschweier	Weisswein	—	6,49	—	2,183	0,196	0,97	0,028	unter 0,1	±	—
2	„	Rothwein	—	7,78	0,655	2,69	0,317	0,84	0,019	0,09	±	—
3	„	Weisswein	—	6,88	—	2,784	0,164	1,2	0,032	0,44	— 1	—
4	„	Weisherbst	—	7,36	—	2,058	0,209	0,84	0,028	unter 0,1	+ 0,3	—
5	Fessenbach	Weisswein	0,998	5,32	—	1,8516	0,1806	0,71	0,0384	0,11	±	—
6	„	schwach Schiller	0,9964	6,7	0,6744	1,948	0,218	0,65	0,0357	< 0,1	±	—
7	„	Weisswein	0,9974	6,25	—	1,9934	0,231	0,6	0,0448	0,124	+ 0,1°	ist braun
8	„	Weisswein	0,9977	6,45	—	1,956	0,23	0,66	0,048	< 0,1	±	—
9	„	Rothwein	0,9979	8,25	0,83976	2,534	0,3386	0,65	0,0384	0,15	±	—
		Markgräflerland.										
10	Heitersheim	Weisswein	0,9988	4,35	—	1,956	0,2086	0,65	0,1088	< 0,1	±	ist zähe
11	Mühlheim	Röthe, Zielberger u. Reggenhager II	0,996	6,89	—	2,018	0,212	0,56	0,0416	0,11	— 0,3	—
12	„	Reggenhager	0,99	6,96	—	2,063	0,193	0,54	0,0288	unter 0,1	± 0	wird braun
13	„	Reggenhager (Hänsge u. Schaafweg)	0,9962	7,42	—	2,274	0,246	0,61	0,064	unter 0,1	±	„
14	„	[illegible]	[illegible]	7,46	0,7	2,272	[illegible]	0,71	[illegible]	[illegible]	[illegible]	

Tauber-Bezirk.

19	Impfingen	Gutedel und Sylvaner	0,9982	6,02	—	2,247	0,216	0,97	0,024	unter 0,1	+ 0,1	—
20	Dittwar	„	0,9978	6,47	—	2,194	0,247	0,72	0,032	unter 0,1	±	—
21	Gerlachsheim	Meist Gutedel	0,9985	5,95	—	2,161	0,251	0,77	0,048	unter 0,1	+ 0,1	—
22	Marbach	„	0,996	7,26	—	2,22	0,232	0,86	0,032	unter 0,1	±	—
23	Beckstein	Weisswein	0,9982	6,15	—	2,25	0,1964	0,81	0,029	< 0,1	±	ist zähe und wird schwarz
24	„	„	0,9972	6,11	0,5958	2,057	0,204	0,58	0,032	< 0,1	±	ist zähe

See-Bezirk.

25	Meersburg	Weiss Elbling I	1,0012	4,2	0,3768	2,0516	0,2136	1,1	0,03	< 0,1	±	—
26	„	Weiss Elbling II	1,0028	3,93	—	2,27	0,204	1,32	0,032	0,113	+ 0,2	—
27	„	Weiss Ruländer	0,9966	6,83	—	2,039	0,202	0,55	0,0576	0,11	±	ist zähe
28	„	Roth Sylvaner I	0,9989	6,05	—	2,3186	0,234	0,69	0,054	0,11	±	—
29	„	Roth Sylvaner II	1,0	5,89	—	2,5772	0,256	1,05	0,0384	< 0,1	±	—
30	Hagnau	Weisswein	1,001	4,29	0,387	2,052	0,221	0,92	0,048	< 0,1	+ 0,2	ist zähe

Weinbaubezirk: Baden.
(Geh. Hofrath Nessler.)

Weine. *Jahrgang 1896.*

Laufende Nummer	Gemarkung	Traubensorte	Spec. Gewicht	Alkohol %	Glycerin %	Extract %	Mineralstoffe %	Freie Säure %	Flüchtige Säure % (Essigsäure)	Zucker %	Polarisation °V. S.	Bemerkungen
						Ortenau.						
1	Altschweier	Weisswein	—	6,49	—	2,183	0,196	0,97	0,028	unter 0,1	±	—
2	„	Rothwein	—	7,78	0,655	2,69	0,317	0,84	0,019	0,09	±	—
3	„	Weisswein	—	6,88	—	2,784	0,164	1,2	0,032	0,44	— 1	—
4	„	Weisherbst	—	7,36	—	2,058	0,209	0,84	0,028	unter 0,1	+ 0,3	—
5	Fessenbach	Weisswein	0,998	5,32	—	1,8516	0,1806	0,71	0,0384	0,11	±	—
6	„	schwach Schiller	0,9964	6,7	0,6744	1,948	0,218	0,65	0,0357	< 0,1	±	—
7	„	Weisswein	0,9974	6,25	—	1,9934	0,231	0,6	0,0448	0,124	+ 0,1°	ist braun
8	„	Weisswein	0,9977	6,45	—	1,956	0,23	0,66	0,048	< 0,1	±	—
9	„	Rothwein	0,9979	8,25	0,83976	2,534	0,3386	0,65	0,0384	0,15	±	—
						Markgräflerland.						
10	Heitersheim	Weisswein	0,9988	4,35	—	1,956	0,2086	0,65	0,1088	< 0,1	±	ist zähe
11	Mühlheim	Röthe, Zielberger u. Reggenhager II	0,996	6,89	—	2,018	0,212	0,56	0,0416	0,11	— 0,3	—
12	„	Reggenhager	0,99	6,96	—	2,063	0,193	0,54	0,0288	unter 0,1	± 0	wird braun
13	„	Reggenhager (Hänsge u. Schaafweg)	0,9962	7,42	—	2,274	0,246	0,61	0,064	unter 0,1	±	„
14	„	Strehlegarten	0,995	7,46	0,7	2,272	0,234	0,71	0,032	0,13	— 0,1	—
15	Auggen	Weisswein	0,99	7,87	—	2,28	0,218	[illegible]	[illegible]	0,108	— 0,3	ist zähe

					Kaiserstuhler.						
16	Eichstetten	Weisswein	0,9985	4,35	0,4424	1,702	0,146	0,75	0,0416	unter 0,1	±	—
17	„	„	0,9987	4,62	—	1,706	0,148	0,71	0,03	0,11	— 0,3	wird braun
18	„	„	0,9988	5,78	—	2,219	0,194	0,74	0,067	0,153	— 0,4	—
					Tauber-Bezirk.						
19	Impfingen	Gutedel und Sylvaner	0,9982	6,02	—	2,247	0,216	0,97	0,024	unter 0,1	+ 0,1	—
20	Dittwar	„	0,9978	6,47	—	2,194	0,247	0,72	0,032	unter 0,1	±	—
21	Gerlachsheim	Meist Gutedel	0,9985	5,95	—	2,161	0,251	0,77	0,048	unter 0,1	+ 0,1	—
22	Marbach	„	0,996	7,26	—	2,22	0,232	0,86	0,032	unter 0,1	±	—
23	Beckstein	Weisswein	0,9982	6,15	—	2,25	0,1964	0,81	0,029	< 0,1	±	ist zähe und wird schwarz
24	„	„	0,9972	6,11	0,5958	2,057	0,204	0,58	0,032	< 0,1	±	ist zähe
					See-Bezirk.						
25	Meersburg	Weiss Elbling I	1,0012	4,2	0,3768	2,0516	0,2136	1,1	0,03	< 0,1	±	—
26	„	Weiss Elbling II	1,0028	3,93	—	2,27	0,204	1,32	0,032	0,113	+ 0,2	—
27	„	Weiss Ruländer	0,9966	6,83	—	2,039	0,202	0,55	0,0576	0,11	±	ist zähe
28	„	Roth Sylvaner I	0,9989	6,05	—	2,3186	0,234	0,69	0,054	0,11	±	—
29	„	Roth Sylvaner II	1,0	5,89	—	2,5772	0,256	1,05	0,0384	< 0,1	±	—
30	Hagnau	Weisswein	1,001	4,29	0,387	2,052	0,221	0,92	0,048	< 0,1	+ 0,2	ist zähe

Weinbaubezi

a) Weinmoste.

Laufende Nummer	Gemarkung	Lage	Bodenart	Dünger	Traubensorte	Farbe	Schäd od Krankh de Re
1	Hohenstein O.-A. Besigheim	Nördlich	Muschelkalk	0	Schwarze Burgund.	roth	Perono viti
2	Hohenstein O.-A. Besigheim	Oestlich	Muschelkalk	0	Weisser R.	weiss	Peron viti
3	Hemigkofen	Geringstentheils ebene Lage	Sandiger Boden	nur Stalldünger	1/3 Dünn- 2/3 Dick-elbling	weiss	Perono
4	Hemigkofen	Gute Berglage	Guter Boden und Mergelmischung	nur Stalldünger	Dünnelbling	weiss	Blattf krankl
5	Domenacker Zültlinger Gemark.	Südwestlich	Kalk- und Lehmboden	Stalldünger 1 kl. Stück mit Kainit u. Thomasmehl	Gemischt	weiss	Weinb mill
6	Schozach	Südl. Hang	schwerer Thonboden	Superphosphat	Schwarz R.	schiller	3 mal H schl
7	Schozach	Südlich	Lehmboden	Kainit und Thomasmehl	Schwarz R.	schiller	3 mal H schl
8	Thalheim	Südwestl. Hang	starker Lehmboden	Kali-, Ammoniak-Superphosphat	Clevner	roth	Perono
9	Thalheim	Südsüdwestlich	thoniger Boden	Stalldünger und Kali-, Ammoniak-Superphosph.	Weiss R. u. Sylvan.	weiss	Perono
10	Weinsberg	Schemelsberg Südl. Hang	schwerer Keupermergel	Kainit, Thomasmehl, P K N, Chlorkalium	Trollinger, wenig Sylvaner	schiller	Perono Sauerw
11	Kleinbottwar	Südlich	Keuper	Wenig Thomasmehl u. Kainit	Weiss, Gemischt	weiss	Perono
12	Kleinbottwar	Südlich	Keuper	„	Gemischt, geringe Sorte	weiss	Perono
13	Verrenberg	Südlich	Keuper	Keinen Kunstdünger	Gemischt	schiller	Perono
14	Jagsthausen	—	Muschelkalk	„	Gemischt	weiss	Perono
15	Jagsthausen	—	Muschelkalk	„	blauer Sylv.	weiss	Perono
16	Verrenberg	Südlich	Keuper	„	Gemischt	weiss	Perono Heuw
17	Beihingen	Südwestl.	Muschelkalk	„	Sylv., Elbling, Weiss. Burg.	weiss	—
18	Beihingen	Südwestl.	Muschelkalk	„	Trollinger	roth	—
19	Neipperg	Südlich	Keuper	„	Lemberger I. Classe	roth	—
20	Neipperg	Südlich	Keuper	„	Lemberger II. Classe	roth	—
21	Schwaigern	Südlich	Keuper	„	Lemberger Roth	roth	—
22	Schwaigern	Südlich	Keuper	„	Weiss R.	weiss	—

Anmerkung: Von sämmtlichen Weinmostproben wurden Doppelanalysen ausge

Württemberg.
Abel.)

Jahrgang 1896.

Angewandte Gegenmittel	Lesezeit	Fäule	Spec. Gewicht (Grade Oechsle)	Gramm in 100 cc							Geb. Borsäure	Polarisation (Ventzke-Soleil) 200 mm Rohr
				Trockensubstanz	Zucker (gewichtsanalyt.)	Freie Säure (auf Weinsäure berechnet)	Mineral-bestandtheile	Phosphorsäure P_2O_5	Schwefelsäure SO_3	Kali K_2O		
Dr. Aschenbrand's Zuckerkupferkalkpulver	21./X.	0	65,1	17,11	11,51	1,380	0,316	0,041	0,013	0,162	vorh.	16,39
"	23. u. 24./X.	Edelf.	65,0	17,08	13,29	1,545	0,283	0,039	0,012	0,124	"	18,15
3mal. Bespritzen mit Kupfervitriol u. Soda	23./X.	4 % Edelf. 1 % Sauerf.	54,7	14,36	10,44	1,435	0,319	0,030	0,009	0,141	"	12.2
2mal. Bespritzen mit Kupfervitriol u. Soda	23./X.	20 % Edelf.	57,1	15,00	10,98	1,280	0,274	0,031	0,007	0,119	"	14,30
2maliges Bespritzen	19./X.	Sauerf.	62,5	16,42	12,00	1,460	0,307	0,040	0,015	0,140	"	16,06
—	27./X.	Sauerf.	75,25	19,79	16,62	1,317	0,318	0,046	0,010	0,132	"	21,50
—	28./X.	Sauerf.	73,9	19,43	15,00	1,443	0,319	0,044	0,013	0,143	"	19,30
2mal. Bespritzen mit Kupfervitriol u. Kalk	22. u. 23. X.	Sauerf.	70,2	18,45	13,84	1,190	0,428	0,052	0,016	0,183	"	18,59
2mal. Bespritzen mit Kupfervitriol u. Kalk	27. u. 28./X.	etwas Edelf.	70,5	18,53	14,33	1,340	0,313	0,040	0,017	0,138	"	19,14
4maliges Bespritzen	29./X.	Sauerf.	70,7	18,58	14,39	1,330	0,310	0,037	0,015	0,149	"	18,70
Bespritzen	30./X.	Sauerf.	75,8	19,94	16,05	1,195	0,303	0,046	0,014	0,149	"	20,91
Bespritzen	30./X.	Edelf.	87,4	23,02	17,24	1,505	0,382	0,048	0,013	0,164	"	24,80
3 mal Bespritzt m. Kupfervitriolkalk	29./X.	Sauerf.	71,6	18,82	14,30	1,385	0,364	0,059	0,015	0,160	"	18,26
2mal. Bespritzen	27./X.	Sauer- u. Edelf.	62,2	16,34	11,98	1,320	0,343	0,045	0,012	0,146	"	17,27
2mal. Bespritzen	28./X.	Edel- u. Sauerf.	65,1	17,11	12,16	1,330	0,325	0,052	0,014	0,122	"	16,65
3mal. Bespritzen	28./X.	Sauerf.	63,7	16,74	11,69	1,700	0,314	0,052	0,013	0,147	"	14,41
—	28./X.	Sauerf.	47,5	11,48	9,33	0,855	0,332	0,045	0,013	0,162	"	16,50
—	28./X.	Sauerf.	49,8	12,80	8,78	1,430	0,294	0,035	0,009	0,146	"	13,31
—	3./XI.	Sauerf.	58,6	15,39	11,42	1,160	0,262	0,041	0,015	0,112	"	16,50
—	3./XI.	Sauerf.	53,8	14,14	9,92	1,660	0,238	0,054	0,012	0,097	"	14,41
—	3./XI.	Sauerf.	63,2	16,60	10,27	1,070	0,282	0,046	0,011	0,117	"	16,94
—	3./XI.	Sauerf.	56,5	14,84	12,05	1,370	0,253	0,034	0,012	0,108	"	15,73

Weinbaubezirk:
(Prof.

b) Vergohrene Weine.

Laufende Nummer	Gemarkung	Lage	Bodenart	Dünger	Traubensorte	Farbe	Schädlinge oder Krankheiten der Rebe
23	Weikersheim	Schmecker	siehe 1895	—	siehe 1895	weiss	siehe 1895
24	Weikersheim	Karlsberg	siehe 1895	—	siehe 1895	weiss	siehe 1895
25	Weinsberg	Schemelsberg	schwerer Keupermergel	—	Trollinger	roth	—
26	Weinsberg	Schemelsberg	schwerer Keupermergel	—	Gemischt, Weiss	weiss	—
27	Weinsberg	Schemelsberg	schwerer Keupermergel	—	Lemberger	roth	—

Anmerkung: Von sämmtlichen Weinproben wurden Doppelanalysen ausgeführt.

Weinbaubezirk:
(Dr.

Weine älterer

Laufende Nummer	Jahrgang	Gemarkung	Lage	Traubensorte
1	1892	Würzburg	Leisten	Gemischt
2	1890	„	Stein	„
3	1892	„	Schalksberg	„
4	1893	Zell	Oberzellerberg	„
5	1893	Randersacker	Pfülben A	„
6	1893	„	Lämmerberg	„
7[2]	1894	Eichenbühl	—	Burgunder

[1]) **Bemerkungen zu den**

Die 7 untersuchten Proben der Jahrgänge

Specif. Gewicht	0,9944	bis	0,9981
Alkohol	7,33	„	9,27 %
Extract	2,104	„	2,700 „
Gesammt-Säure .	0,382	„	0,642 „
Nichtflücht. Säure	0,288	„	0,588 „
Mineralstoffe . .	0,168	„	0,276 „

Phosphorsäure . 0,024 „ 0,062 (Rothwein) ,
Schweflige Säure 0,0084 „ 0,0280 ,
Salpetersäure . . 0
Borsäure: Bei sämmtlichen nach dieser Richtung hin untersuchten Proben

[2]) Rothwein.

Württemberg.
Abel.)

Jahrgang 1895.

Angewandte Gegenmittel	Lesezeit	Fäule	Spec. Gewicht (Grade Oechsle)	Gramm in 100 cc							Geb. Borsäure	Polarisation (Ventzke-Soleil) 200 mm Rohr
				Trockensubstanz	Zucker (gewichtsanalyt.)	Freie Säure (auf Weinsäure berechnet)	Mineralbestandtheile	Phosphorsäure P_2O_5	Schwefelsäure SO_3	Kali K_2O		
siehe 1895	1895	—	—	7,93	2,084	0,455	0,340	—	0,035	0,080	—	—
siehe 1895	1895	—	—	7,60	1,914	0,415	0,204	—	0,058	0,082	—	—
—	1895	—	—	7,80	2,224	0,480	0,300	—	0,025	—	—	—
—	1895	—	—	8,29	2,060	0,460	0,368	—	0,024	—	—	—
—	1895	—	—	8,64	1,908	0,580	0,208	—	0,026	—	—	—

Unterfranken.
Th. Omeis.)
Jahrgänge. [1])

Specifisches Gewicht bei 15° C.	In 100 cc Wein sind enthalten Gramme								Polarisation 200 mm ° Wild
	Alkohol	Extract	Gesammt-Säure	Nichtflüchtige Säure	Zucker	Mineralbestandtheile	Phosphorsäure (P_2O_5)	Schweflige Säure (SO_2)	
0,9950	8,56	2,456	0,642	0,588	0,1	0,168	0,032	0,020	— 0,21
0,9950	7,33	2,292	0,519	0,423	0,1	0,218	0,032	0,0280	— 0,2
0,9944	7,66	2,104	0,490	0,423	0,1	0,186	0,024	0,0130	— 0,2
0,9956	7,33	2,314	0,578	0,481	0,1	0,202	0,035	0,0084	— 0,2
0,9945	9,27	2,700	0,408	0,324	0,1	0,198	0,028	0,0156	— 0,08
0,9950	8,98	2,632	0,502	0,432	0,1	0,194	0,033	0,0158	— 0,12
0,9981	7,53	2,692	0,382	0,288	—	0,276	0,062	—	— 0,33

Weinen älterer Jahrgänge.

1892—94 zeigten folgende Werthe:

Extract-Rest nach Abzug der Gesammt-Säure . . . . 1,614 bis 2,292
„ „ „ der nichtflüchtigen Säure . . 1,681 bis 2,376

Weinbaube

Unvergohrene Moste. (D:

Laufende Nummer	Gemarkung	Lage	Traubensorte
1	Würzburg	Stein	Riesling
2	„	„	Gemischt
3	„	Innerer Leisten	Riesling
4	„	Schalksberg	Gemischt
5	„	Lindlesberg	„
6	Zell	Oberzeller Berg	„
7	Erlabrunn	Alter Berg (Südlage)	Elbling, Sylvaner, Gute
8	„	Kränlein (Südostlage)	Vorwieg. Sylv., fern. Elblg., G
9	Heidingsfeld	Katzenberg	Gemischt
10	Randersacker	Pfülben	„
11	„	Lämmerberg	„
12	„	Hohbug	Sylvaner und Elbling
13	„	Bussbrunn	„
14	Kitzingen	Mainebene	Sylvaner
15	„	Mainleite	„
16	Buchbrunn	Buchbrunner Berg	1/4 diverse, 3/4 Sylvane
17	Dettelbach	Lambrechtsberg	Gemischt
18	„	Hochstein	„
19	Rödelsee	Küchenmeister	Sylvaner
20	„	„	„
21	„	Spies	„
22	Obernbreit	—	„
23	„	—	„
24	Eibelstadt	Altenberg	Sylvaner, Elbling
25	„	Am Bach	„
26	Röttingen	Winterlage	Gem.; rothe Trauben vorhe
27	„	Sommerlage	„ „ „
28	Tauberrettersheim	Winterlage	„ „ „
29	„	Sommerlage	Sylvaner, Gutedel u. rothe S
30	Volkach	Haid	Sylvaner
31	Escherndorf	Kienstück	„



Unterfranken.

Omeis.)

Jahrgang 1896.

Grade Oechsle (= ursprüngl. spec. Gewicht bei 15° C.)	Direct gefundenes specifisches Gewicht bei 15° C.	In 100 cc Most sind enthalten Gramme					
		Alkohol	Extract		Gesammt-Säure	Zucker	Mineralstoffe
			ber. a) nach d. amtl. Extracttafel aus dem urspr. spec. Gewichte	b) aus der Extracttafel nach Halenke und Möslinger			
86,1	1,0845	0,16	21,96	22,65	1,057	ca. 18,6	—
72,8	1,0723	0,05	18,90	19,13	1,042	„ 15,3	0,273
83,3	1,0812	0,21	21,65	21,92	1,012	„ 18,1	0,310
62,4	1,0613	0,11	16,18	16,39	1,094	„ 12,5	0,262
60,4	1,0578	0,26	15,66	15,86	1,267	„ 12,0	—
64,3	1,0632	0,11	16,68	16,89	1,244	„ 13,0	0,280
48,6	1,0486	0	12,58	12,74	1,544	„ 8,9	—
55,8	1,0558	0	14,46	14,64	1,626	„ 10,8	—
57,3	1,0477	0,96	14,85	15,04	1,440	„ 11,2	—
69,8	1,0687	0,11	18,11	18,34	1,087	„ 14,5	0,287
75,9	1,0748	0,11	19,71	19,95	1,214	„ 16,1	—
66,4	1,0622	0,42	17,22	17,43	1,274	„ 13,6	0,332
62,4	1,0582	0,42	16,18	16,39	1,184	„ 12,5	0,349
51,5	1,0504	0,11	13,34	13,52	1,837	„ 9,7	—
57,0	1,0554	0,16	14,77	14,97	1,492	„ 11,1	—
72,3	1,0707	0,16	18,76	19,00	0,967	„ 15,2	0,329
62,3	1,0586	0,37	16,15	16,36	1,230	„ 12,5	0,317
49,7	1,0486	0,11	12,87	13,03	1,650	„ 9,2	0,396
64,7	1,0642	0,05	16,78	17,00	1,087	„ 13,2	0,376
63,5	1,0603	0,32	16,47	16,68	1,237	„ 12,8	—
57,3	1,0531	0,42	14,85	15,04	1,290	„ 11,2	0,418
53,3	1,0528	0,05	13,80	13,99	1,560	„ 10,2	—
52,9	1,0524	0,05	13,70	13,89	1,612	„ 10,1	0,355
52,3	1,0335	1,88	—	—	1,260	—	—
48,8	1,0483	0,05	12,64	12,80	1,454	„ 8,8	—
46,4	1,0432	0,32	12,01	12,17	1,590	„ 8,2	—
55,1	1,0487	0,64	14,28	14,46	1,567	—	—
52,7	1,0366	1,61	13,65	13,84	1,492	—	—
51,8	1,0428	0,90	13,42	13,59	1,410	„ 9,8	—
54,6	1,0509	0,37	14,14	14,33	1,612	„ 10,5	—
60,4	1,0562	0,42	15,66	15,86	1,664	„ 12,0	0,344

Weinbaubezi

Unvergohrene Moste. (Dr.

Laufende Nummer	Gemarkung	Lage	Traubensorte
32	Escherndorf	Dallmus	Gemischt
33	Astheim	Ameisengraben	Traminer
34	"	Ackerberg	Gemischte Sorten
35	Fahr	Berg	"
36	"	Köchlein	Elbling mit wenig Sylvane
37	Castell	Hohnart	Sylvaner
38	Karlstadt	Am Stein	Gemischt
39	"	Kalbenstein	"
40	Retzbach	—	"
41	"	Kirchenstiftung	"
42	Retzstadt	Beeten (geringe Lage)	Sylvaner, Traminer
43	"	Altenberg (gute Lage)	Vorwiegend Sylvaner
44	Müdesheim	—	Gemischt
45	"	—	"
46	Himmelstadt	Kalter	"
47	Binsfeld	Bruchberg	Sylvaner, Gutedel, Elbling
48	Reuchelheim	Hausberg (geringe Lage)	Gemischt, meist Sylvaner
49	"	Ried (bessere Lage)	"
50	Schweinfurt	Mainleite	Gemischt
51	"	Hochfeld	"
52	Hammelburg	—	"
53	"	—	"
54	Homburg	Kallmuth	Sylvaner, Gutedel, etwas Elb
55	Kreuzwertheim	Remberg	Meist Elbling, etw. Sylv. u. Gut
56	Klingenberg	Mittlere Lage	Elbing gemischt m. Riesl. u. S
57	"	Obere Lage	Elbling, Sylvaner
58	Bürgstadt	Berglage	Gemischt
59	Hörstein	Südwestlage	Riesling
60	Gemünden	Burg	Gemischt
61	"	Neuweg	"

Unterfranken.

Omeis.)

Jahrgang 1896.

Grade Oechsle (= ursprüngl. spec. Gewicht bei 15° C.)	Direct gefundenes specifisches Gewicht bei 15° C.	In 100 *cc* Most sind enthalten Gramme					
		Alkohol	Extract		Gesammt-Säure	Zucker	Mineralstoffe
			ber. a) nach d. amtl. Extracttafel aus dem urspr. spec. Gewichte	b) aus der Extracttafel nach Halenke und Möslinger			
92,4	1,0887	0,37	24,04	24,34	1,274	ca. 20,5	0,386
65,6	1,0624	0,32	17,01	17,23	1,237	„ 13,4	—
59,9	1,0541	0,58	15,53	15,73	1,477	„ 11,9	—
58,6	1,0544	0,42	15,19	15,38	1,410	„ 11,6	—
65,7	1,0620	0,37	17,04	17,26	1,470	„ 13,4	—
68,3	1,0646	0,37	17,72	17,94	1,477	„ 14,1	—
61,6	1,0563	0,53	15,97	16,17	1,124	„ 12,3	—
54,9	1,0528	0,21	14,22	14,41	1,162	„ 10,6	—
63,6	1,0625	0,11	16,49	16,70	1,229	„ 12,9	—
72,1	1,0695	0,26	18,71	18,95	1,452	„ 15,1	—
49,5	1,0463	0,32	12,82	12,98	1,612	„ 9,2	—
61,5	1,0568	0,47	15,94	16,15	1,387	„ 12,3	—
53,9	1,0502	0,37	13,96	14,07	1,440	„ 10,2	0,274
60,3	1,0529	0,74	15,63	15,83	1,350	„ 12,0	0,296
45,8	1,0384	0,74	11,86	12,02	1,484	„ 8,2	—
56,5	1,0554	0,11	14,64	14,84	1,374	„ 11,0	0,286
62,7	1,0627	0	16,26	16,47	1,275	„ 12,6	0,252
69,1	1,0659	0,32	17,93	18,16	1,155	„ 14,3	0,286
68,8	1,0624	0,64	17,85	18,05	1,267	„ 14,2	—
48,0	1,0438	0,42	12,43	12,59	1,785	„ 8,8	—
42,8	1,0412	0,16	11,08	11,22	1,694	„ 7,3	0,318
46,5	1,0412	0,53	12,04	12,20	1,687	„ 8,4	0,312
76,2	1,0688	0,74	19,79	20,04	1,215	—	—
66,0	1,0640	0,26	17,12	17,34	1,110	„ 13,5	—
46,7	1,0451	0,16	12,09	12,25	1,410	„ 8,4	—
70,7	1,0707	0	18,35	18,58	1,500	„ 14,8	—
52,5	1,0437	0,90	13,60	13,79	1,245	—	—
61,6	1,0600	0,16	15,97	16,17	1,155	„ 12,4	0,297
36,8	1,0336	0,32	9,52	9,64	1,537	„ 5,8	—
40,2	1,0333	0,69	10,40	10,54	1,567	—	—

Weinbaubezi

Jungweine.
(Nach dem I. Abstich.)

Laufende Nummer	Gemarkung	Lage	Traubensorte	Specifisches Gewicht bei 15° C.	In		
					Alkohol	Extract	
1	Würzburg	Leisten	Riesling	0,9972	8,56	2.890	(
2	"	Stein	"	0,9969	8,56	2.850	(
3	Zell	Oberzellerberg	Gemischt	0,9990	5,89	2,306	(
4	Randersacker	Pfülben	"	0.9964	6,47	2.185	0
5	"	Lämmerberg	"	0,9970	7,87	2,638	0
6	Erlabrunn	Südlage	Sylv., Gutedel, Elbling	0,9974	5,57	1,762	0
7	"	Geringere Lage	Sylvaner, Elbling	0,9992	4,83	1,774	0,
8	Heidingsfeld	—	Gemischt	1,0006	5,38	2.500	1.
9	Unter-Dürrbach	Pfaffenberg	"	0,9978	6,02	2,232	0,
10	"	Wanne	"	1,0014	5,26	2,530	1,
11	Kitzingen	Repperndorfer Berg	"	0,9933	7,46	2,008	0.
12	"	Eselsberg	Sylvaner	0,9971	6,02	2,088	0.
13	Rödelsee	Köhler	"	1,0004	5,83	2,640	0,
14	"	Küchenmeister	"	1,0009	5,51	2,528	1,
15	"	Berg	Gemischt	0,9977	6,47	2,446	0,
16	Marktsteft	Berg (geringe Lage)	Sylvaner	1,0011	5,32	2,345	0,
17	"	Rietz (gute Lage)	Gemischt, meist Sylv.	0,9984	5,76	2,188	0,
18	Obernbreit	—	Meist Sylvaner	1,0012	4,77	2,324	0,
19	"	—	"	1,0037	4,17	2,654	1,
20	Eibelstadt	Altenberg	Sylvaner und Elbling	0,9985	6,08	2,282	0.
21	"	Grund	"	1,0020	4,77	2,454	1,
22	Röttingen	Lache (Winterlage)	Gemischt; vorherrsch. schwarze Sorten	1,0005	4,71	2,172	0.
23	Tauberrettersheim	Bessere Lage	Sylvaner und Gutedel	1,0025	4,89	2,436	1,
24	"	Brunnenberg	Rothe Sorten	1,0016	4,35	2,116	0,
25	Karlstadt	Obere Lage vom Stein	Gemischt	0,9992	4,77	1,914	0,
26	"	Untere Lage vom Stein	"	0,9947	8,98	2,442	0
27	Retzbach	—	"	0,9978	5,51	1,892	0
28	Retzstadt	Altenberg (geringe Lage)	Gemischt, vorwiegend Sylvaner	0,9987	4,89	1,978	0

Unterfranken.

Th. Omeis)

Jahrgang 1896.

cc Wein sind enthalten Gramme

Nichtflüchtige Säure	Gesammt-Weinsäure (ber. als Bitartrat)	Freie Weinsäure	Glycerin	Zucker	Mineral-bestandtheile	Schwefelsäure (SO_3)	Chlor (Cl)	Phosphorsäure (P_2O_5)	Schweflige Säure (SO_2)	Kalk (CaO)	Magnesia (MgO)	Kali (K_2O)
0,876	0,250	0,064	0,771	0,1	0,230	—	—	0,037	—	—	—	—
0,861	0,250	0,028	0,718	0,1	0,226	—	—	0,038	—	—	—	—
0,436	—	—	—	0,1	0,244	—	—	0,044	—	—	—	—
0,522	—	—	0,536	0,1	0,184	0,0089	0,0034	0,029	0,0047	0,012	0,0142	0,090
0,747	—	—	—	0,1	0,208	—	—	0,051	—	—	—	—
0,723	—	—	0,390	0,1	0,138	—	0,0030	0,012	—	0,016	—	0,059
0,720	—	—	—	0,1	0,165	—	0,0022	0,0178	—	0,017	—	0,079
1,096	—	—	—	0,1	0,194	—	—	0,039	—	—	—	—
0,873	—	—	—	0,1	0,174	—	—	0,028	—	—	—	—
1,132	—	—	—	0,1	0,202	—	—	0,033	—	—	—	—
0,446	—	—	—	0,1	0,180	—	—	0,019	—	—	—	—
0,596	—	—	—	0,1	0,217	—	—	0,030	—	—	—	—
0,8	—	—	—	0,1	0,252	—	—	0,043	—	—	—	—
1,026	—	—	—	0,1	0,250	—	—	0,052	—	—	—	—
0,452	—	—	0,458	0,1	0,280	0,0137	0,0020	0,050	0,0044	—	—	—
0,576	—	—	—	0,1	0,332	—	—	0,038	—	—	—	—
0,548	—	—	—	0,1	0,212	—	—	0,029	—	—	—	—
0,552	—	—	—	0,1	0,310	—	—	—	—	—	—	—
1,252	—	—	—	0,1	0,241	—	—	—	—	—	—	—
0,928	—	—	—	0,1	0,148	—	—	—	—	—	—	—
1,022	—	—	—	0,1	0,266	—	—	—	—	—	—	—
0,637	0,215	0	0,430	0,1	0,264	0,030	—	0,065	0,0077	—	—	—
1,140	—	—	—	0,1	0,176	—	—	0,051	—	—	—	—
0,711	—	—	—	0,1	0,180	—	—	0,049	—	—	—	—
0,673	—	—	—	0,1	0,232	—	—	—	—	—	—	—
0,882	—	—	—	0,1	0,192	—	—	—	—	—	—	—
0,740	—	—	—	0,1	0,160	—	—	—	—	0,019	0,014	0,045
0,782	—	—	—	0,1	0,166	—	—	0,0185	—	0,020	0,017	0,048

Weinbaube[illegible]

Jungweine.
(Nach dem I. Abstich.)

Laufende Nummer	Gemarkung	Lage	Traubensorte	Specifisches Gewicht bei 15° C.	In		
					Alkohol	Extract	
29	Retzstadt	Langenberg (g. Gew.)	Gemischt, vorwiegend Sylvaner	0,9980	5,45	2,138	[illegible]
30	Reuchelheim	Hausberg	"	0,9992	5,20	2,082	[illegible]
31	"	Goldklinge	"	0,9987	5,38	2,168	0
32	Müdesheim	Sesselberg	Sylvaner u. Elbling	0,9972	6.79	2,220	0
33	Himmelstadt	Lerchenberg	Gemischt	1,0003	4,17	1,746	0.
34	"	Kalter	"	1,0027	3,99	2,292	1.
35	Volkach	Berg	Sylvaner u. Elbling	0,9985	6,73	2,432	1.
36	"	Gebäum	"	1,0010	6,14	2,716	1.
37	Escherndorf	Berg	Gemischt	1,0003	7,46	3.150	0.
38	"	Ebene	"	1,0012	5,26	2.366	0.
39	Astheim	Lehenberg	Gemischt, auch Traminer	1,0013	5,51	2,716	1.
40	"	Wagenstrasse	Gemischt	1,0026	4,71	2,660	1.
41	Nordheim	Vögelein	"	0,9985	6,86	2,736	1.
42	"	Reitweg	"	0,9995	4,89	2,160	0.
43	Sommerach	Augustbaum (Mittellage)	"	0,9981	5,89	2,334	0
44	"	Berg	"	1,0012	5.64	2.600	1
45	Castell	Hohnart	Sylvaner	0,9992	5,70	2,400	0
46	Schweinfurt	Mainleite	Gemischt	1,0033	4.95	2,790	1
47	"	Grund	Sylvaner, Elbling	1,0046	4,11	2.534	1
48	Kreuz-wertheim	Remberg	Meist Elbling, etwas Sylvaner u. Gutedel	—	6,53	1,992	[illegible]
49	Homburg	Kallmuth	Sylvaner, Gutedel, etwas Elbling	—	7,39	2,340	[illegible]
50	Klingenberg	Obere Lage	Elbling	0,9983	5,20	1,974	[illegible]
51	"	Mittlere Lage	Sylv., Ortlieber, Elblg.	0,9999	4,77	2,1712	[illegible]
52	Miltenberg	Pulverich	Gutedel, Elbling	0,9985	5,08	1,995	[illegible]
53	"	Steige	Gutedel, Sylvaner	0,9982	5,08	1,924	[illegible]
54	Eichenbühl	Rothwein	Burgunder	0,9984	6,99	2,606	
55	Kleinostheim	Südwest	Sylvaner, Gutedel	0,9963	6,27	1,856	
56	Hörstein	Südwestlage	Riesling	0,9976	7,46	2,496	

Unterfranken.

Th. Omeis.)

Jahrgang 1896.

cc Wein sind enthalten Gramme

Säure	Gesammt-Weinsäure (ber. als Bitartrat)	Freie Weinsäure	Glycerin	Zucker	Mineral-bestandtheile	Schwefel-säure (SO_3)	Chlor (Cl)	Phosphor-säure (P_2O_5)	Schweflige Säure (SO_2)	Kalk (CaO)	Magnesia (MgO)	Kali (K_2O)
,943	—	—	—	—	0,188	0,0232	—	—	0,0045	—	—	—
649	0,292	0,091	0,383	0,1	0,158	0,0243	0,0019	—	0,0015	0,012	—	—
696	0,282	0,037	0,437	0,1	0,186	0,0315	0,0016	0,030	0,0037	0,019	0,0137	0,076
643	—	—	0,545	0,1	0,164	0,0395	—	0,027	0,0073	—	—	—
545	—	—	—	0,1	0,174	—	—	—	—	—	—	—
088	—	—	—	0,1	0,198	—	—	—	—	—	—	—
017	—	—	—	0,1	0,172	—	—	0,030	—	—	—	—
96	—	—	—	0,1	0,200	—	—	0,034	—	—	—	—
832	—	—	—	c.0,1	0,230	—	—	0,033	—	—	—	—
878	—	—	—	0,1	0,208	—	—	0,037	—	—	—	—
64	—	—	—	0,1	0,192	—	—	0,034	—	—	—	—
220	—	—	—	0,1	0,222	—	—	0,043	—	—	—	—
989	—	—	—	0,1	0,194	—	—	—	—	—	—	—
715	—	—	—	0,1	0,220	—	—	—	—	—	—	—
682	—	—	—	0,1	0,204	—	—	0,033	—	—	—	—
014	—	—	—	0,1	0,218	—	—	0,039	—	—	—	—
693	—	—	—	0,1	0,202	—	—	0,023	—	—	—	—
170	—	—	—	0,1	0,274	—	—	0,049	—	—	—	—
243	—	—	—	0,1	0,266	—	—	0,040	—	—	—	—
540	—	—	—	0,1	0,206	—	—	0,029	—	—	—	—
449	—	—	—	0,1	0,246	—	—	0,032	—	—	—	—
,577	0,310	0,067	0,570	0,1	0,171	0,0154	0,0029	—	0,0016	0,011	—	0,071
,601	—	—	—	0,1	0,202	0,0178	—	—	0,0038	—	—	—
,642	—	—	—	0,1	0,242	—	—	—	—	—	—	—
,551	—	—	—	0,1	0,254	—	—	—	—	—	—	—
,440	—	—	—	—	0,260	—	—	0,044	—	—	—	—
,549	0,284	0,030	0,517	0,1	0,1952	0,0329	0,0040	0,0248	0,0049	0,0156	0,0122	0,0816
,614	—	—	—	—	0,212	—	—	0,057 (titr.)	—	—	—	—

Weinbaubezirk: Unterfranken.

(Prof. Dr. Medicus.)

a) Moste. *Jahrgang 1896.*

Lfde. Nr.	Lage	Eingeliefert	Specifisches Gewicht direct	Specifisches Gewicht corrigirt	Trocken-substanz %	Mineral-stoffe %	Säure %	Zucker als Invert-zucker ber. %	Phosphor-säure %	Alkalinität der Asche cc Normalalkali	Gesammt-weinsäure %	Freie Weinsäure %
Bürgerspital:												
1	Lindlesberg	2. November	1,0582	1,0593	15,33	0,4160	1,29	11,49	0,0734	3,20	0,438	—
2	Stein	14. „ „	1,0724	1,0724	19,03	0,2912	1,08	15,72	0,0395	2,60	0,381	—
3	Schalksberg	17. „ „	1,0613	1,0624	16,15	0,3128	1,13	12,85	0,0455	2,70	0,396	—
Hofkeller:												
1	Schalksberg	5. November	1,0747	1,0747	19,64	0,3240	1,23	15,90	0,0665	3,40	0,501	—
2	Stein	6. „ „	1,0766	1,0766	20,14	0,3540	1,08	16,46	0,0631	3,05	0,453	—
3	Schalksberg, Riesling	9. „ „	1,0760	1,0760	19,99	0,3400	1,23	16,34	0,0666	2,75	0,501	0,088
4	Stein, Riesling	12. „ „	1,0840	1,0845	22,13	0,3248	0,967	18,80	0,0408	2,80	0,471	0,051
5	Leisten, Fels	13. „ „	1,0778	1,0778	20,46	0,3328	0,990	17,19	0,0369	3,00	0,453	—
6	Innerer Leisten	16. „ „	1,0736	1,0736	19,35	0,2680	1,17	16,30	0,0316	2,60	0,501	0,111
7	Schlossberg	18. „ „	1,0719	1,0719	18,90	0,3908	1,23	15,34	0,0432	3,10	0,423	—
Juliusspital:												
1	Schalksberg	11. November	1,0649	1,0654	17,08	0,3200	1,04	13,71	0,0390	2,85	0,441	—

b) Weine. (Prof. Dr. Medicus.) ***Jahrgang 1896.***

Lfde. Nr.	Lage	Eingeliefert	Specifisches Gewicht	Alkohol %	Extract %	Mineralstoffe %	Freie Säure %	Polarisation °W.	Schwefelsäure (SO_3) %	Phosphorsäure (P_2O_5) %	Glycerin %	Flücht. Säure als Essigsäure berechn. %	Alkalinität der Asche cc Norm. KOH	Gesammtweinsäure %	Alkohol : Glycerin = 100 :
	Juliusspital:					**1896. I. Abstich.**									
1	Rödelsee	12/2. 97	0,9990	6,59	2,48	0,3130	0,645	±0	0,0183	0,0540	0,5580	0,0258	2,60	0,160	8,4
2	Schalksberg	„	0,9995	6,34	2,47	0,1910	0,997	±0	0,0135	0,0285	0,5368	0,0210	1,80	0,261	8,4
3	Stein	„	0,9980	7,80	2,64	0,1964	0,900	±0	0,0190	0,0315	0,6532	0,0252	1,80	0,213	8,3
	Bürgerspital:														
1	Lindlesberg	22/2. 97	0,9999	6,14	2,52	0,2046	0,990	±0	0,0099	0,0344	0,5340	0,0228	2,00	0,258	8,6
2	Stein	„	0,9983	7,80	2,76	0,212	0,900	±0	0,0215	0,0286	0,6758	0,0336	2,00	0,238	8,6
	Hofkeller:														
1	Schalksberg, Oe.	25/2. 97	1,0001	7,33	3,04	0,2552	0,990	±0	0,0395	0,0311	0,6247	0,0291	2,00	0,250	8,5
2	Stein, Oesterr.	„	0,9985	7,94	2,83	0,2302	0,817	±0	0,0178	0,0316	0,7786	0,0306	2,00	0,231	9,8
3	Leisten	„	0,9984	8,07	2,81	0,2384	0,937	±0	0,0159	0,0375	0,6486	0,0336	2,40	0,201	8,0
4	Schalksberg, R.	„	0,9987	7,73	2,88	0,2078	0,915	—0,1	0,0223	0,0394	0,650	0,0294	1,75	0,273	8,4
5	Stein, Riesling	„	0,9962	8,91	2,80	0,1636	0,930	—0,1	0,0219	0,0271	0,7855	0,0294	—	0,310	8,8
	Juliusspital:					**1896. II. Abstich.**									
1	Rödelsee	15/5. 97	0,9995	6,47	2,58	0,2840	0,577	±0	0,0285	0,0547	—	0,0324	—	0,198	—
2	Schalksberg	„	0,9994	6,47	2,53	0,1930	0,980	±0	0,0179	0,0283	0,5353	0,0258	—	0,261	8,2
3	Stein	„	0,9972	7,94	2,68	0,2010	0,825	±0	0,0275	0,0293	—	0,0342	—	0,186	—

Weinbau

Jungweine. Weissweine.

Laufende Nummer	Gemarkung	Traubensorte	Specif. Gewicht	
1	Rixheim (mittl. Lage) laugig	Elben, Gutedel, Lasca	0,9980	[illegible]
2	„ (geringe Lage)	„	0,9982	[illegible]
3	Thann (Rangen a)	Burgunder, Gutedel	0,9960	7
4	„ (Staufen b)	Burgunder	0,9977	6
5	Steinbach (Berg a)	Rheinelben	0,9974	6
6	Steinbach (Rindelsburg b)	Rheinelben u. Gutedel	0,9956	6
7	Gebweiler (Scheiwing a).		0,9972	6
8	„ (Spiegel b)		1,002	4,
9	Rufach (Hauler)	Riesling, Olber	0,9973	7,
10	„ (Färgel)	„	0,9984	5,
11	Geberschweier No. 1	verschieden	0,9988	5,
12	„ No. 2	„	1,000	5,
13	Egisheim (Thalacker)	Knipperle u. Süssling	0,9989	5,
14	Colmar (Au) No. 3	verschiedene	0,9974	5,
15	Colmar Gutleuten (Kanton Deinen)	Gutedel, Burger, Räuschling und rothe Sorten	0,9965	6,
16	Ammerschweier No. 1 (mittlere Lage).	Knipperle (weisse u. schwarze)	0,9992	7,
17	Ammerschweier No. 2 (geringe Lage)	Mosttrauben (Süssling)	0,9964	6,
18	Beblenheim (Brodkorb)	gemischtes Gewächs	0,9984	6,
	„	Lasca	0,9940	8,
19	Scherrweiler Bergwein (Tänneln, Herreweg u Steinweg)	Burger 0, Knipperle	0,9967	6,
20	Scherrweiler Wein der Ebene	„ „	0,9959	6,
21	Zellweiler	„ „	—	-
22	Oberehnheim (Manngass)	Riesling	0,9984	5,
23	Oberehnheim (oberer Grasweg)	Burger	1,000	4,
24	Scharrachbergheim (Haul)	verschiedene	0,9971	6,
25	Scharrachbergheim (Leimen)	„	0,9995	5.
26	Weissenburg (Rädling u. Bahnholz).	Sylvaner, Gutedel, Riesling	0,9974	6.
27	Marsal (St. Jean)	Gamar, Simoro	0,9998	6.
28	Königsmachern(Oberneugarten)	gewöhnliche Weisstraube (Elbling)	1,050	3
29	Kleeburg	Sylvaner u. Elbling	0,9989	4

ass-Lothringen.
h.)

Jahrgang 1896.

Grade Wild	Freie Säure	Gesammt-Weinsäure	Mineralstoffe	Gesammt-Alkalinität der Asche (K_2O)	Freie Weinsäure	Phosphorsäure	Extractrest	Extract	Gerbstoff
	Gramme in 100 *cc*								
-	0,61	0,2897	0,204	0,1125	—	0,0128	1,296	1,906	0,001
-	0,58	0,2817	0,204	0,1150	—	0,0122	1,30	1,880	0,001
187	0,58	0,1939	0,210	0,1150	—	0,0039	1,604	2,184	0,002
112	0,72	0,2458	0,210	0,125	—	0,0048	1,332	2,052	0,002
-	0,53	0,2617	0,212	0,1225	—	0,0034	1,520	2,050	0,001
-	0,55	0,2418	0,160	0,0975	—	0,0128	1,454	1,904	0,001
-	0,68	0,2418	0,222	0,1175	—	0,0185	1,576	2,256	0,002
187	0,76	0,2936	0,324	0,1575	—	0,0237	1,572	2,332	0,005
)748	0,65	0,0902	0,240	0,1425	—	0,0153	1,574	2,224	0,001
112	0,76	0,2418	0,196	0,1125	—	0,0147	1,144	1,904	0,001
748	0,81	0,2138	0,216	0,1300	—	0,0163	1,250	2,060	0,001
)374	0,80	0,2418	0,244	0,1425	—	0,0195	1,336	2,136	0,002
2618	0,73	0,2418	0,22	0,1275	—	0,0134	1,366	2,096	0,001
1496	0,75	0,2458	0,164	0,1125	—	0,0083	0,996	1,746	0,001
224	0,67	0,2059	0,184	0,110	—	0,0134	1,044	1,714	0,001
)374	0,51	0,1181	0,272	0,1325	—	0,0288	1,806	2,316	0,005
)748	0,79	0,2019	0,270	0,140	—	0,0185	1,636	2,426	0,001
224	0,93	0,2897	0,170	0,110	—	0,0051	1,260	2,190	0,001
1496	0,60	0,3016	0,166	0,1050	—	0,0036	1,250	1,850	0,002
15	0,46	0,1341	0,242	0,140	—	0,0128	1,528	1,988	0,005
-	0,59	0,2099	0,184	0,120	—	0,0112	1,248	1,838	—
-	—	—	—	—	—	—	—	—	—
15	0,66	0,2178	0,256	0,1050	—	0,0294	1,500	2,160	0,003
19	0,71	0,2577	0,194	0,1150	—	0,0147	1,158	1,868	0,002
-	0,64	0,2817	0,188	0,1225	—	0,0077	1,122	1,762	0,002
-	0,75	0,3016	0,218	0,140	—	0,1096	1,260	2,010	0,003
1496	0,65	0,2857	0,190	0,1075	—	0,0064	1,382	2,032	0,004
224	1,06	0,3934	0,186	0,1425	—	0,006	1,318	2,378	0,001
187	0,88	0,4892	0,158	0,1175	0,1144	0,0083	1,158	2,038	0,008
-	0,67	0,3056	0,206	0,120	—	0,0077	1,126	1,796	0,005

Weinbaube

Jungweine. Weissweine.

Laufende Nummer	Gemarkung	Traubensorte	Specif. Gewicht	Alkohol g i
30	Gentringen (Gentringerberg)	Sylvaner u. Elbling	1,0015	4,47
31	„ „	Riesling	0,9990	5,70
32	Sierck	gewöhnlich weisse	0,9986	5,14
33	Chazelles	Claret	0,9938	8,42
34	Scy	„	0,9950	8,56
			Durchschnitt:	6,08

Rothweine.

Laufende Nummer	Gemarkung	Traubensorte	Specif. Gewicht	Alkohol g i
1	Gentringen (Gentrinberg)	gewöhnlich roth, gemischt mit Pinot	0,9997	5,70
2	Weissenburg	Burgunder.	0,9981	7,46
3	Oberehnheim (Stadtberg)	Klein Roth	0,9979	7,19
4	Königsmachern	Müllerrebe, Burgunder	0,9976	5,57
	(Weibersteinchen)		0,9990	6,27
5	Scy-Metz		Durchschnitt:	6,45

Weissweine.

Laufende Nummer	Gemarkung	Traubensorte	Specif. Gewicht	Alkohol g i
1	Rixheim (geringe Lage)	Elben, Gutedel, Lasca	0,9960	6,27
2	„ (mittlere Lage)	„	0,9949	7,06
3	Thann (Rangen)	Gutedel, Elbling, Grauklevner	0,9949	6,73
4	„ (Staufen)	Most und Burgertrauben	0,9944	7,73
5	Steinbach (Loh u. Berg)	Rheinelben	0,9934	7,73
6	Uffholz	Rheinelben (Burger)	0,9949	7,53
7	Rufach (Vorburg)	Riesling (Knipperle)	0,9938	8,35
8	„ (Wolfsgasse)	Rheinelben, Chasselas	0,9950	7,39
9	Geberschweier	verschieden	0,9927	8,49
10	Egisheim (Eich)	Burger	—	—
11	„ (Stribicher)	Knipperle mit Süssling	0,9931	8,14
12	Colmar (Au No. 1)	Gutedel, Burger, grosse Räuschling, u. rothe Sorten	0,9956	6,93
13	„ (Au No. 2)	„	0,9956	6,59
14	Ammerschweier (mittl. Lage)	Knipperle	0,9934	8,98
15	„ (geringe Lage)	Sylvaner mit Burger	0,9942	8,49

Elsass-Lothringen.

Barth.)

Jahrgang 1896.

Polarisation 200 mm Grade Wild	Freie Säure	Gesammt-Weinsäure	Mineralstoffe	Gesammt-Alkalinität der Achse (K_2O)	Freie Weinsäure	Phosphorsäure	Extractrest	Extract	Gerbstoff
	Gramme in 100 *cc*								
+ 0,224	0,94	0,2697	0,214	0,1325	—	0,0070	1,154	2,094	0,005
+ 0,1496	1,03	0,4134	0,180	0,1075	—	0,0083	0,996	2,026	0,001
— 0,224	0,77	0,3695	0,180	0,1075	0,0265	0,0048	1,058	1,828	0,001
— 0,187	0,62	0,2936	0,140	0,0775	0,0464	0,0070	1,364	1,984	0,001
— 0,2618	0,70	0,3535	0,152	0,0725	0,0159	0,0083	1,646	2,346	0,001
	0,71		0,196			0,0116	1,33	2,04	

Jahrgang 1896.

Polarisation 200 mm Grade Wild	Freie Säure	Gesammt-Weinsäure	Mineralstoffe	Gesammt-Alkalinität der Achse (K_2O)	Freie Weinsäure	Phosphorsäure	Extractrest	Extract	Gerbstoff
+ 0,112	0,78	0,2338	0,234	0,1257	—	0,0067	1,396	2,176	—
+ 0,2618	0,89	0,3136	0,246	0,1350	—	0,0137	1,908	2,798	—
—	0,55	0,1699	0,276	0,0150	—	0,0205	2,056	2,606	—
— 0,0374	0,39	0,1899	0,198	0,1450	—	0,0070	1,284	1,674	0,007
— 0,112	0,71	0,3615	0,216	0,1125	0,0026	0,0131	1,646	2,356	—
	0,66		0,238			0,0122	1,664	2,324	

Jahrgang 1895.

Polarisation 200 mm Grade Wild	Freie Säure	Gesammt-Weinsäure	Mineralstoffe	Gesammt-Alkalinität der Achse (K_2O)	Freie Weinsäure	Phosphorsäure	Extractrest	Extract	Gerbstoff
—	0,53	0,2777	0,176	0,0875	—	0,0096	1,190	1,720	0,004
— 0,112	0,47	0,2657	0,166	0,0775	0,0185	0,0089	1,150	1,620	0,006
— 0,7048	0,45	0,1779	0,210	0,0800	—	0,0096	1,288	1,738	0,003
— 0,1496	0,59	0,2857	0,162	0,0650	0,078	0,0150	1,340	1,930	0,003
— 0,0748	0,43	0,2418	0,150	0,075	0,0026	0,0122	1,178	1,608	0,002
— 0,112	0,48	0,2019	0,204	0,070	—	0,0196	1,256	1,736	0,004
— 0,112	0.54	0,1939	0,184	0,080	—	0,0166	1,228	1,768	0,002
—	0,49	0,2298	0,196	0,0875	—	0,0077	1,290	1,780	0,050
— 0,0748	0,53	0,1580	0,180	0,0725	—	0,0153	1,320	1,850	0,001
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
— 0,112	0,46	0,2059	0,164	0,080	—	0,0147	1,286	1,746	0,005
— 0,0748	0,64	0,2777	0,232	0,0450	0,1342	0,0153	1,130	1,770	0,002
— 0,0374	0,47	0,2218	0,190	0,0850	—	0,0102	1,208	1,678	0,001
+ 0,112	0,49	0,1021	0,282	0,1075	—	0,0230	1,676	2,166	0,008
+ 0,0374	0,50	0,1460	0,236	0,100	—	0,0230	1,560	2,060	0,001

Weinbaubez

Weissweine. (I

Laufende Nummer	Gemarkung	Traubensorte	Specif. Gewicht	Alkohol g in 1(
16	Beblenheim (Grossburg)	gemischt	0,9912	9,85
17	„ (Zwicker)	Chasselas	0,9933	7,94
18	Scherrweiler (Abhang u. Ebene)	Knipperle	0,9931	6,27
19	Scherrweiler (Knipperle Bergwein)	Knipperle, Burger, Riesling	0,9937	7,33
20	Oberehnheim (Stadtberg)	Trollinger	0,9949	7,94
21	„ „	verschiedene	0,9948	7,73
22	„ (Altauberg)	„	0,9932	8,77
23	„ (Endsberg)	Clevner	0,9926	8,49
24	Scharrachbergheim (Erdbruch)	verschiedene	0,9954	6,53
25	„ (Leimen)	„	0,9965	5,83
26	Sierck	gewöhnliche Weissweinsorten	0,9981	5,95
27	Kleeburg	Sylvaner, weisse Elbling u. Schenner	0,9959	6,40
28	Zellweiler	Burger mit Riesling	0,9970	5,89
29	Weissenburg		0,9930	8,07
30	Gebweiler (Scheiwing)		0,9933	8,42
31	„ (Spiegel)		0,9937	8,77
		Durchschnitt		7,55

Rothweine.

Laufende Nummer	Gemarkung	Traubensorte	Specif. Gewicht	Alkohol
1	Marsal	Gamey u. Simoro	0,9968	7,80
2	Weissenburg		0,9940	8,77
3	Oberehnheim (Stadtberg)	Burgunder	0,9951	8,49
		Durchschnitt		8,14

Jahrgang 18

Weissweine.

Laufende Nummer	Gemarkung	Traubensorte	Specif. Gewicht	Alkohol
1	Sennheim	Rheinelben	0,9944	6,79
2	Zellweiler	Burgunder mit Sylvaner	0,9961	6,93

ıs-Lothringen.

)

Jahrgang 1895.

Grade Wild	Freie Säure	Gesammt-Weinsäure	Mineralstoffe	Gesammt-Alkalinität der Asche (K_2O)	Freie Weinsäure	Phosphorsäure	Extractrest	Extract	Gerbstoff
	Gramme in 100 *cc*								
.9	0,41	0,1699	0,188	0,0725	—	0,0105	1,504	1,914	0,005
	0,41	0,2218	0,182	0,0725	—	0,007	1,256	1,666	0,004
	0,43	0,2019	0,216	0,0875	—	0,0128	1,230	1,760	0,002
:74	0,42	0,1819	0,184	0,0850	—	0,0153	1,282	1,702	0,001
48	0,54	0,2378	0,210	0,090	—	0,0154	1,794	2,034	—
:7	0,51	0,2019	0,204	0,0725	—	0,0195	1,336	1,846	0,01
	0,49	0,2178	0,170	0,0825	—	0,0147	1,578	2,068	0,001
2	0,43	0,1899	0,168	0,075	—	0,0157	1,558	1,988	0,004
	0,447	0,1699	0,222	0,1050	—	0,0086	1,389	1,836	0,015
	0,45	0,1859	0,222	0,120	—	0,0074	1,330	1,780	0,001
48	0,87	0,3096	0,22	0,0875	0,0305	0,0128	1,198	2,068	0,003
:9	0,41	0,1649	0,214	0,080	—	0,0157	1,386	1,796	0,003
	0,62	0,3136	0,170	0,0675	0,0982	0,0074	1,220	1,840	0,006
'48	0,55	0,2617	0,184	0,065	0,0544	0,0112	1,348	1,898	0,005
	0,53	0,2258	0,194	0,0875	—	0,0160	1,418	1,948	0,002
	0,53	0,2338	0,188	0,070	0,0105	0,0166	1,358	1,888	0,001
	0,50	—	0,195	—	—	0,013	1,344	1,841	—

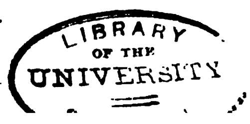
Jahrgang 1895.

2	0,51	0,1899	0,268	0,1240	—	0,0083	1,862	2,372	—
	0,50	0,1899	0,238	0,095	—	0,0109	1,776	2,276	—
	0,43	0,1500	0,246	0,0875	—	0,0294	1,924	2,354	—
	0,48	—	0,251	—	—	0,016	1,853	2,334	—

t.

Jahrgang 1893.

:4	0,44	0,2338	0,158	0,075	—	0,0102	—	1,658	0,002
	0,57	0,3056	0,174	0,060	0,1142	0,0029	—	1,834	0,003



Ergebnisse der Weinuntersuchungen zur Aufstellung einer Weinstati pro 1896/97.

Aus der tabellarischen Zusammenstellung der Ergebnisse statistischer W untersuchungen geht hervor, dass die elsass-lothringischen Weine der Jahrgänge und 1895 von Natur aus vollständig oberhalb jener Grenzwerthe geblieben sind, w die Bundesrathsbekanntmachung vom 29/4. 92 bezüglich des Extract- und Mineral gehaltes der als „Wein" verkäuflichen Gährungsproducte des Traubenmostes aufst es liegt also für diese die Gefahr nicht vor, dass schon die Naturweine die Anf rungen der genannten Bekanntmachung zum Gesetz vom 20/4. 92 nicht erfüllen. Uebrigen ergeben sich für die Charakteristik der 1896er Jungweine und der 18 einjährigen Weine Extrem- und Mittelwerthe, die für 1896 in der allgemeinen U sicht S. 666 und 667 enthalten sind, für 1895 nachstehend folgen.

Jahrgang 1895 als einjährige Weine untersucht:

		Minimum	Maximum	Mittel
Alkohol . . . *g* in 100 *cc*	weiss	5,83	9,85	7,55
	roth	7,80	8,77	8,1
Säure . . . . . „ „ 100 „	weiss	0,41	0,87	0,50
	roth	0,43	0,51	0,4
Extract . . . . „ „ 100 „	weiss	1,620	2,166	1,841
	roth *	2,276	2,372	2,3
Mineralstoffe . „ „ 100 „	weiss	0,150	0,282	0,195
	roth	0,238	0,268	0,2
Phosphorsäure . „ „ 100 „	weiss	0,007	0,023	0,013
	roth	0,008	0,029	0,01
Extractrest nach Abzug der Säure „ „ 100 „	weiss	1,130	1,794	1,344
	roth	1,776	1,924	1,8

Es sind die 1896er durchschnittlich leichtere und sauere, auch etwas kör ärmere (Extract nach Abzug der Säure) Weine als die 1895er. Der Minimalwe 0,996 *g* Extract nach Abzug der freien Säure in den 1896er Weinen passt sich 2 Decimalen aufgerundet, den Extractforderungen der Bundesrathsbekanntmach soeben noch an; die Mittelwerthe stehen beträchtlich über jenen Anforderungen. Befürchtung, dass die säurearmen 1895er Moste nach der Gährung noch weiter Säure verlieren würden, hat sich nicht bestätigt, vielmehr hat sich, auch in besond Versuchen eine höchst interessante Fähigkeit der natürlichen Weinhefe erkennen las den Säuregehalt des Weines den für sie günstigsten Lebensbedingungen anzupassen. in sehr sauren Mosten findet ein Aufzehren von Säure statt, während in sehr mi Mosten nur so wenig Säure verzehrt wird, dass die durch die Gährung selbst n entstehende Bernsteinsäure (und geringe Mengen von Milchsäure) eine Zunahme Säuregehalts im Wein, verglichen mit seinem Ursprungsmost, bedingt, die Gesam säure des fertigen Weines aber nicht unter 0,4 *g* in 100 *cc* kommt.

In Bezug auf den Phosphorsäuregehalt der elsass-lothringischen Weine ist se seit einer langen Reihe von Jahren beständig beobachtet worden, dass insbeson die Elbling-, Gutedel- und Ortlieberweine phosphorsäureärmer als die Ruländer-, R ling-, Burgunder-, Sylvanerweine anderer Weinländer sind, sodass der Phosphorsä gehalt bei elsass-lothringischen Weinen kaum jemals als Anhalt für die Beurtheil der Aechtheit wird herangezogen werden können.

Weinbaubezirk: Schlesien.

Grünberger-Moste. (Dr. B. Fischer.) ***Jahrgang 1896.***

100 *cc* enthalten Gramme	I	II	III	IV
arbe	weiss	weiss	roth	weiss
ɔecifisch. Gewicht des ursprünglichen Mostes bei 15° C.	1,03746	1,03780	1,01349	1,06192
ɔecifisch. Gewicht des Destillates bei 15° C.	0,99873	0,99877	0,99376	1,00019
ɔecifisch. Gewicht des Destillat-Rückstands bei 15° C.	1,03938	1,04070	1,02138	1,06346
lkohol	0,66	0,65	3,42	0,0
esammtsäure als Weinsäure	1,394	1,348	1,299	1,621
ıvertzucker	7,10	7,40	1,66	13,25
ineralstoffe	0,3644	0,3708	0,3498	0,3630
eaction der Mineralstoffe	alkalisch	alkalisch	alkalisch	alkalisch
xtract (nach der Tabelle von Halenke und Möslinger)[1]	10,38	10,98	5,64	16,67
ɔlarisation (200 *mm*-Rohr, Grade Wild)	— 2,87	— 3,40	— 1,34	— 5,25

[1]) Diese Zeitschrift **34**, 273 (1895).

Gesammtübersicht i

Weinbaubezirk	Zahl der untersucht. Proben	Specifisches Gewicht	Gram	
			Zucker (Invertzucker)	Extr
Rheinhessen	145 resp. 40	1,0436—1,0906	9,46—19,72	—
Bergstrasse, Oberhessen und Odenwald	64	1,0308—1,0910	5,72—20,23	7,91—
Mosel und Saar	51	1,046—1.085	8,56—18,90	—
Rheinpfalz	118	1,0486—1,086	6,85—19,80	11,81—
Lindau	6	1,0486—1,0720	7,41—14,89	—
Württemberg	22	1,0475—1,0874	8,78—17,24	11,48—
Unterfranken (**Medicus**)	13	1,0593—1,0845	11,49—18.80	15,33—
Unterfranken (**Omeis**)	61	1,0368—1,0924	5,8—20,5	9,52—
Schlesien	3[1]	1,0375—1,0619	7,10—13,25	10,38—

Weinbaubezirk		Zahl der untersuchten Proben	Specifisches Gewicht	Alkohol %	Auf 100 Alkohol Glycerin	Extract %	Miner stoff %
Rheinhessen		27	0,9931—1,0036	3,69—8,21	6,99—13,41	1,77—3,01	0,171 (
Bergstrasse, Oberhessen u. Odenwald		53	0,9925—1,0034	4,17—9,98	6,99—12,2	1,662—2,952	0,1506—(
Mosel u. Saar		18	0,9901—1,00025	4,89—7,12	—	1,782—2,549	0,1464—(
Rheinpfalz		26	0,9923—0,9994	6,17—9,80	5,82—10,7	1,89—3,60	0,178—(
Baden		30	0,99—1,0028	3,93—8,25	—	1,702—2,784	0,146—(
Unterfranken (**Omeis**)		56	0,9933—1,0046	3,99—8,98	7,0—11,9	1,746—3,150	0,138—(
Unterfranken (**Medicus**)		13	0,9962—1,0001	6,14—8,91	8,0—9,8	2,47—3,04	0,1636—(
Elsass Lothringen	weiss	34	0,9938—1,050	3,99—8,56	—	1,714—2.426	0.140—(
	Mittel		—	6,08		2,040	0,19
	roth	5	0,9976—0,9997	5,57—7,46	—	1,674—2.798	0,198—(
	Mittel		—	6,45		2,324	0,23

[1]) Eine stark angegohrene Probe ist nicht mit herangezogen.

den Jahrgang 1896.

Moste.

in 100 Cubikcentimetern					
Nichtzucker	Freie Säure	Gesammt-Weinsäure	Freie Weinsäure	Mineral-bestandtheile	Phosphor-säure
—	7,2—17,0	0,360—0,675	0,004—0,083	0,263—0,466	—
2,24—5,85	0,60—1,72	0,1950—0,6705	0—0,1755	0,178 - 0,419	0,0182—0,0852
—	0,738—1,62	—	—	—	—
1,70—3,78	0,39—2,04	0,31—0,75	0—0,30	0,24—0,496	0,014—0,051
—	1,15—1,40	—	—	—	—
—	0,855—1,70	—	—	0,238—0,428	0,030—0,059
—	0.967—1,29	0,381—0,501	0—0,111	0,268—0,416	0,0308—0,0734
—	0,967—1,837	—	—	0,252—0,418	—
—	1,348—1,621	—	—	0,363—0,371	—

Weine.

Auf 100 Extract Mineral-stoffe	Freie Säure	Ausnahmen: Berechnet auf 100 Weine wurde beobachtet in Weinen											Bei den Weinen mit weniger als 0,4 Säure ist das Extract mindestens
		Extractrest (Extract — Säure) unter 1	Mehr als 10 Glycerin auf 100 Alkohol	Weine bei mehr als 0,5 Gesammtglycerin u. mehr als 10 Glycer. auf 100 Alkohol			Weniger als 0,14 Mineralstoffe	Auf 100 Extract Mineralstoffe				Weniger als 0,4 freie Säure	
	%			Weniger als 1,8 *g* Extract	Weniger als 1 glycerinfreies Extract	Mehr Glycerin als 2/3 des Extractes — nichtflüchtige Säure		Mehr als 12	Mehr als 11	Weniger als 9	Weniger als 8		
8—17,1	0,42—1,23	0	44	0	3,7	3,7	0	52	74	15	0	0	—
6,4—13,8	0,39—1,42	0	9	0	0	—	0	9	22	7	5	2	1,911
—	0,5625—1,1925	0	—	—	—	—	0	—	—	—	—	—	—
—	0,53—0.93	—	16	0	0	0	0	—	—	—	—	—	—
—	0,54—1.32	—	—	—	—	—	0	—	—	—	—	—	—
6.4—14,1	0,48—1.293	0	27	0	0	0	1,7	10,7	12,5	58,9	30,3	0	—
5,8—12,6	0,577—0,997	0	0	—	—	—	0	7,6	7,6	84,6	53,8	0	—
		Extract — Gesammtsäure					Phosphorsäure						
—	0,46—1,06 0,71	0,996—1,806 1,330					0,0034—0,0294 0,0116						—
—	0,39—0.89 0,66	1,284—2,056 1,664					0,0067—0,0205 0,0122						—

Beitrag zur Prüfung der Eisenmennige.

Von

H. Baucke.

1. Allgemeines.

Die technische Prüfung dieses Materials geschieht im Allgemeinen nur in der Weise, dass man eine quantitative Untersuchung auf einen bestimmten vorgeschriebenen Gehalt an Eisensesquioxyd vornimmt. So fordern z. B. die Vorschriften des niederländischen Kriegsministeriums, dass die bei Geniebauten in Anwendung kommende Eisenmennige einen Gehalt von 65 % Eisenoxyd besitzen soll.

Ausser dieser quantitativen Bestimmung wird häufig noch eine qualitative Prüfung auf freie Mineralsäure vorgenommen. Es ist klar, dass die erst genannte Untersuchungsmethode hinsichtlich der Brauchbarkeit als Eisenanstrich kaum einigen Aufschluss geben kann.

Verschiedene Sorten von Eisenmennige mit gleichem Gehalte an Eisenoxyd zeigen, wie die Praxis lehrt, einen erheblichen Unterschied im Preis. Im Allgemeinen wird die Höhe des Preises durch die Farbennüance bedingt. Die braunen bis rothen Sorten sind billiger als die purpurrothen bis purpurnen Varietäten.

Das Folgende soll ein Schritt sein auf dem Wege neue Prüfungsverfahren aufzufinden, welche vielleicht später die Feststellung rationeller Arbeitsmethoden bei der Untersuchung dieses Materials ermöglichen.

Untersucht wurden ein brauner Eisenocker und 6 aus diesem fabricirte Sorten Eisenmennige. Das Material war dargestellt worden wie folgt:

Gelbe Eisenerde wird gemahlen, in Wasser aufgeschlämmt und durch einen Waschprocess von anhängendem Sande befreit. Die braungelbe milchige Flüssigkeit wird in Schlammbassins geklärt, der Bodensatz abgestochen, getrocknet und nachher einem Brennprocesse unterworfen.

Die Dauer des Brennens, beziehungsweise der Grad der Hitze, welcher das Material ausgesetzt worden ist, bestimmt die Qualität des gebrannten Productes. Je länger und intensiver das Brennen, desto höher der Preis, welchen der Artikel bedingt. Das Brennen geschieht in Muffelöfen, also ohne directe Flammenfeuerung. Schwefelhaltige Gase kommen nicht in unmittelbare Berührung mit dem Material.

Die fertig gebrannten Producte zeigen 6 verschiedene Farbentöne.

Die Farbenscala ist folgende: [1])

1. Gelbbrauner Ocker.
2. Eisenmennige, braun.
3. dto. hellbraun.
4. dto. roth.
5. dto. purpurroth.
6. dto. purpurfarbig.
7. dto. dunkel purpurfarbig.

2. Qualitative Prüfung und chemische Zusammensetzung.

Bei qualitativer Prüfung erwiesen sich die Materialien als Gemische von Eisenoxydhydrat mit in Salzsäure unlöslichem Gesteine (Thonerde, feinem Sande).

Ein wenig organische Substanz, sowie in Salzsäure lösliche Gesteinsmasse war bei den schwach geglühten Sorten ebenfalls anwesend.

Bei der quantitativen Bestimmung der einzelnen Bestandtheile wurde der in Säuren unlösliche Theil nicht näher untersucht, sondern nur, sowohl im getrockneten Zustande als auch nach dem Glühen, gewogen. [2])

Analyse des lufttrockenen Materials.

Nr. nach obiger Scala		1	2	3	4	5	6	7
Wasser %		7,08	4,62	2,60	0,94	0,34	0,06	0,06
Eisensesquioxyd %	in Salzsäure löslich	59,38	83,44	85,20	88,72	90,32	90,32	91,00
	in Salzsäure unlöslich	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01
in Salzsäure unlöslicher Theil %	flüchtiger Theil	6,57	0,99	0,41	0,10	0,00	0,00	0,00
	Gesteinsmasse feuerfeste	9,35	6,43	9,35	9,18	7,50	7,90	7,30
	Rest %	17,62	4,51	2,44	1,06	1,84	1,72	1,64
	Summe	100 %.	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %

[1]) Die Nummern in den nachfolgenden Tabellen beziehen sich auf diese Scala.

[2]) Er besteht aus Hydratwasser, organischer Substanz und ein wenig kohlensaurem Kalk und ist in der Tabelle unter der Bezeichnung „Rest“ aufgeführt.

Auf bei 100° C. getrocknetes Material umgerechnet, ergeben sich folgende Daten:

Nr. nach obiger Scala		1	2	3	4	5	6	7
		%	%	%	%	%	%	%
Eisensesquioxyd	in Salzsäure löslich	63,94	87,45	87,47	89,56	90,61	90,37	91,05
	in Salzsäure unlöslich	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01
In Salzsäure unlöslicher Theil	flüchtiger Theil	7,07	1,03	0,42	0,10	0,00	0,00	0,00
	nicht flüchtiger Theil	10,07	6,74	9,60	9,27	7,52	7,90	7,30
	Rest	18,92	4,78	2,51	1,07	1,87	1,72	1,64
	Summe	100	100	100	100	100	100	100

Aus den in den Tabellen niedergelegten Resultaten geht hervor:

1. Der Feuchtigkeitsgehalt des lufttrocknen Materials sinkt bei steigender Temperatur während des Brennens, das heisst die Hygroskopicität wird geringer.

2. Beim ersten Brennen wird der Gehalt an organischer Substanz erheblich geringer.

3. Beim Uebergang 2—3 vermehrt sich der Gehalt an in Salzsäure unlöslichem Material.

4. Die Zusammensetzung von No. 5, 6 und 7 ist eine constante. Die geringen Schwankungen in dem Procentgehalt der verschiedenen Sustanzen muss einer nicht vollkommenen Homogenität des Rohstoffes zugeschrieben werden.

5. Der Gehalt an Eisenoxyd ist in stetigem Zuwachs begriffen. Dieser Körper bleibt bei den bis zur Sinterung geglühten Mennigesorten immer so gut wie völlig löslich in Salzsäure. Nur bei No. 6 und 7 ist ein ganz geringer Gehalt an Eisenoxyd im Rückstand nachzuweisen. In diesen Fällen hat derselbe einen in's Rothe spielenden Farbenton angenommen; bei No. 1—5 ist seine Farbe eine weisse.

Die Bestimmung des Eisenoxydgehalts geschieht in folgender Weise:

2,5 *g* Substanz werden mit 100 *cc* Salzsäure von 1,19 specifischem Gewicht während einer halben Stunde gekocht. Man engt ein unter

Zusatz von etwas Kaliumchlorat, bringt zur Trockne, erhitzt eine halbe Stunde auf 100° C, nimmt in wenig Salzsäure auf, fügt Wasser zu, filtrirt und bringt das Filtrat auf 1 Liter.

Die Eisenbestimmung geschah in einem aliquoten Theil der Flüssigkeit mittelst directer Fällung durch Ammon. Der Gehalt an Thonerde erwies sich als ein äusserst geringfügiger.

Es wurden noch Versuche angestellt, ob vielleicht Aufschliessung mit Kaliumbisulfat schneller zum Ziel führen würde. Dies ist nicht der Fall. Es tritt der Uebelstand ein, dass die kleinen Partikelchen des Materials auf der Oberfläche der geschmolzenen Masse herumschwimmen und sich nur sehr allmählich der lösenden Wirkung des Bisulfats unterwerfen.

Im Rückstand wurde der etwa auftretende geringere Gehalt an Eisenoxyd colorimetrisch bestimmt, nach vorhergehendem Schmelzen mit Soda und etwas Salpeter und Verdunsten mit concentrirter Salzsäure.

Bei No. 1 zeigt die salzsaure Lösung des Materials eine deutliche Calciumoxydreaction. — Bei den No. 2—4 ist sie bedeutend schwächer, bei den No. 5—7 ist sie verschwunden.

Die Bestimmung des Eisenoxydgehaltes durch Aufschliessung mit Salzsäure gibt also den völligen Gehalt an Eisenoxyd im Material.

3. Specifisches Gewicht des Materials.

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes wurde in der Absicht ausgeführt, festzustellen, ob vielleicht durch dasselbe der Grad des Glühens bei der Darstellung zum Ausdruck gelangen würde.

Es wurde gefunden als Mittel aus mehreren übereinstimmenden Daten:

No.	1	2	3	4	5	6	7
Specifisches Gewicht	nicht bestimmt	3,484	3,848	4,225	4,294	4,463	4,462

Aus diesen Daten ist ersichtlich, dass das specifische Gewicht bei fortgesetztem Brennen erheblich wächst. — Gross ist die Zunahme beim Uebergang 2—3 und 3—4. — Die Bestimmung des specifischen Gewichtes liefert also einen Anhaltspunkt für die Beurtheilung des Grades der Glühhitze, welcher das Material bei der Darstellung unterworfen worden ist. Es wird dabei vorausgesetzt, dass man mit einem

Material von bestimmter Zusammensetzung, ungefähr 85 % Eisenoxyd, 10 % Thon u. s. w., zu thun hat, das heisst, Schwerspath und andere schwere Beimischungen sollen abwesend sein.

Solches Material wird überhaupt nicht zur weiteren Prüfung gelangen, man wird es schon bei einfacher qualitativer Untersuchung beanstanden.

Die Annahme, dass die Farbe des Materials allein schon genügenden Aufschluss über den Grad des Glühens gibt, ist nicht zulässig, denn ein gewisser Farbenton lässt sich durch Mischung heller und dunkler Sorten und vielleicht durch künstliche Färbung erreichen.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts eines fein gebeutelten Materials, wie Eisenmennige, gibt übereinstimmende Zahlen, wenn man bei der pyknometrischen Bestimmung mit ausgekochtem Wasser arbeitet und nach dem Einfüllen das Pyknometer, mit Wasser und Substanz gefüllt, eine Viertelstunde in siedende Kochsalzlösung einstellt, damit bei einigem Schütteln alle Luftbläschen emporsteigen.

Die Wägungen sind bezogen auf Wasser von 0° C. und auf das Vacuum reducirt.

4. Versuche über „Wetterbeständigkeit."

Bei der Anwendung der Eisenmennige als Eisenanstrich in grossem Maassstabe, scheint die Frage berechtigt:

In wie fern ist die Wetterbeständigkeit und speciell der Widerstand gegen saure Gase von der Qualität des Materials abhängig?

Man wird im Voraus geneigt sein, den stark geglühten Sorten Mennige eine grössere Säurebeständigkeit zuzuschreiben. Der geringere oder grössere Widerstand gegen saure Flüssigkeiten und Gase wird sich in der Bautechnik fühlbar machen als schnellere oder langsamere Rostung des Eisens, welches der Anstrich bedeckt; speciell beim Eisenbahnbrückenbau wird der Angriff der den Locomotivherden entstammenden sauren Gase gar nicht zu vernachlässigen sein. Es ist dies übrigens eine in der Praxis bekannte Thatsache.

In der Absicht festzustellen, ob sich etwa ein Urtheil bilden liesse über die verschiedene Widerstandsfähigkeit der Eisenmennige-Sorten, wurden vergleichende Versuche angestellt. — Es wurde eine gewogene Menge Substanz mit einem grossen Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure bei Zimmertemperatur zusammen gebracht. Periodisch wurde die Masse aufgeschüttelt, und in einigen Cubikcentimetern der Schwefel-

säure das in Lösung gegangene Eisenoxyd colorimetrisch bestimmt. Später bei fortgesetzter Einwirkung wurde gewichtsanalytisch gearbeitet, und bei Entnahme grösserer Quantitäten Flüssigkeit wurde bei der Berechnung des gesammten Gehalts an gelöstem Eisenoxyd eine entsprechende Correctur wegen der Volumverminderung eingeführt. Es handelt sich hier nur um vergleichende, also keineswegs absolute Resultate; es wurde lediglich beabsichtigt, das Verhalten der verschiedenen Sorten Eisenmennige unter einander vergleichen zu können. Die erhaltenen Daten sind hier bloss mitgetheilt worden um den grossen Unterschied der Eigenschaften zahlenmässig vor Augen zu führen.

Versuchsreihe 1.

Ein Gramm Substanz wurde mit 1 Liter 1 procentiger Schwefelsäure in einer Literflasche zusammengebracht. Alle 12 Stunden wurde einmal geschüttelt. Die Bestimmung des in Lösung gegangenen Eisenoxydes geschah nach bestimmten Zeitabschnitten.

Tabelle I.

Tage zu 24 Stunden.	1/6	1	2	3	4	6	10	50	150	200
No. 1	1,1	1,6	—	7,7	8,9	9,3	12,3	—	36,0	38,8
„ 2	3,1	4,8	9,1	11,1	13,6	16,6	20,1	28,2	67,5	70,0
„ 3	1,4	2,4	4,9	5,6	7,2	9,3	12,2	20,1	61,4	63,9
„ 4	—	1,1	1,8	1,8	2,6	3,1	6,0	7,7	32,5	32
„ 5	—	0,7	1,1	1,2	1,2	1,7	1,8	3,4	10,9	11,4
„ 6	—	0,6	0,6	0,7	0,8	0,9	1,3	2,4	9,2	9,0
„ 7	—	0,7	0,7	0,7	0,8	1,0	1,4	2,3	9,0	9,0

Tabelle II.

1 *g* Substanz, 1 Liter 5 procentige Schwefelsäure.

Tage zu 24 Stunden.	1/6	1	2	3	4	6	10	50	150	200
No. 1	5,1	6,4	7,3	10,4	11,8	13,4	20,6	27,1	56,0	—
„ 2	6,4	10,5	15,0	19,4	26,0	—	50,7	66,9	72,0	—
„ 3	3,2	4,3	6,0	13,0	18,8	—	34,7	68,8	73,8	—
„ 4	1,4	2,0	1,9	3,1	7,6	10,8	14,7	16,2	43,9	—
„ 5	—	0,9	0,9	1,5	1,5	1,8	3,3	6,8	23,3	—
„ 6	—	0,4	0,4	0,9	1,1	1,5	2,6	2,6	17,1	—
„ 7	—	0,7	0,7	1,1	1,1	1,6	2 6	2,6	16,7	—

Die horizontale Spalte der Tabellen gibt die Dauer der Einwirkung in Tagen an; die senkrechten Colonnen, die Nummern des Materials und die Mengen des in Lösung gegangenen Eisenoxyds in Procenten. Berechnet man den Procentgehalt des in Lösung gegangenen Eisenoxydes auf den vorhandenen Gesammt-Gehalt an Eisenoxyd, so erhält man nunmehr die folgenden Daten:

Tabelle III.

1 procentige Schwefelsäure.

Tage zu 24 Stunden.	1/6	1	2	3	4	6	10	50	150	200
No. 1	1,8	2,6	—	12,9	14,8	15,5	20,4	—	60,0	64.6
„ 2	3,7	5,1	10,9	13,7	16,3	19.9	24,1	33.8	80,9	82,7
„ 3	1,6	2,9	5,8	6,6	8,4	10,9	14,3	23,6	72,0	75,1
„ 4	0,0	1.2	2,0	2,0	2,9	3,6	6,8	8,7	36,6	36,1
„ 5	0,0	0,8	1,2	1,3	1,0	1,9	2,0	3,8	12,1	12,7
„ 6	0,0	0,7	0,7	0,8	0,9	1,0	1,4	2,7	10,2	10,0
„ 7	0,0	0,8	0.8	0,8	0,9	1,1	1,6	2,6	10,0	10,0

Tabelle IV.

5 procentige Schwefelsäure.

Tage zu 24 Stunden.	1/6	1	2	3	4	6	10	50	150
No. 1	9,0	10,0	11,4	16,3	18,4	21,0	32,8	42,4	82,4
„ 2	7,3	12,0	18,3	22,2	29,7	—	58,1	76,5	82,4
„ 3	3,7	4,9	6,9	14,1	21,5	—	39,6	78,6	84,4
„ 4	1,6	2,2	2,1	3,5	8,5	12,1	16,4	18,1	49,0
„ 5	—	1,0	1,0	1,6	1,6	2,0	3.6	7,7	25,7
„ 6	—	0,8	1,0	1,2	1,2	1,8	3,0	3,0	18,9
„ 7	—	0,4	0,7	1,0	1,2	1,6	2,8	2,8	18,4

Aus diesen Tabellen ist Folgendes ersichtlich:

Beim fortgesetzten Glühen des Materials wächst seine Säurebeständigkeit. Die Sorten No. 6 und 7 sind einander in dieser Hinsicht ziemlich gleich. Die Wirkung der 5 procentigen Säure ist eine stetig fortschreitende, die der 1 procentigen Säure verzögert sich allmählich.

Dem Uebergang von No. 3—4, von Braun in Roth, entspricht eine erhebliche Steigerung der Säurebeständigkeit.

No. 5, welches schon einen purpurnen Farbenton zeigt, steht den No. 6 und 7 ziemlich nahe.

No. 4 gehört noch zu den billigeren Sorten, und würde deshalb als Eisenanstrich am besten den Bedürfnissen der Praxis entsprechen.

Es ist einleuchtend, dass man nicht daran denken kann, die Einwirkung kalter verdünnter Säure als Prüfungsmethode für Eisenmennige vorzuschlagen.

Die nach Verlauf einiger Stunden in Lösung gehenden Quantitäten Eisenoxyd sind sehr geringe und zeigen unter einander gar keine bemerkenswerthen Unterschiede. Es wurden daher einige Versuche bei Siedetemperatur der Säure angestellt. 1 *g* des Materials wurde mit 500 *cc* verdünnter Schwefelsäure während einer Stunde gekocht. Das Flüssigkeitsvolumen, und daher die Säureconcentration, wurden constant erhalten. Nachher wurde die Flüssigkeit auf 1 Liter gebracht und in 250 *cc* das gelöste Eisenoxyd bestimmt.

	Nummer	In Lösung gegangenes Eisenoxyd %	Auf den Gesammtgehalt an Eisenoxyd berechnet %
1 procentige Schwefelsäure	1	nicht bestimmt	—
	2	25,2	28,7
	3	17,4	19,8
	4	10,6	11,8
1 procentige Schwefelsäure	5	6,5	7,2
	6	6	6,6
	7	6	6,6
5 procentige Schwefelsäure	1	nicht bestimmt	nicht bestimmt
	2	87,9	100
	3	80,8	92,3
	4	41,3	46,1
	5	18,6	20,5
	6	14,9	16,5
	7	13,8	15,2

Es wurde weiter festgestellt, dass der Grad des Ueberschusses der Säure keinen Einfluss auf das Resultat ausübt. Die Quantität des in Lösung gegangenen Eisenoxydes ist lediglich von der Concentration abhängig. Es sei ein Beispiel angeführt.

$^1/_2$ *g* des Materials mit 750 *cc* 1 procentiger Schwefelsäure während einer Stunde gekocht.

Nummer	In Lösung gegangenes Eisenoxyd %	Berechnet auf den Gesammtgehalt an Eisenoxyd %
1	nicht bestimmt	nicht bestimmt
2	87,9	100
3	81,0	92,5
4	42,5	47,5
5	17,9	19,7
6	14,8	16,4
7	13,9	15,1

Die verschiedenen Sorten Eisenmennige zeigen hier erhebliche Unterschiede. Auch hier ist ein schroffer Uebergang von No. 4 zu 5 wahrzunehmen.

5. Physikalische Beschaffenheit des Materials.

Zum Schlusse wurden einige Versuche angestellt, um zu erforschen in wie weit die Korngrösse des Materials mit der Säurebeständigkeit in Zusammenhang steht.

Im Allgemeinen kann man sagen, dass bei einem Anstrichmaterial eine feinere Vertheilung der feinkörnigen Masse eine Vermehrung der Deckkraft hervorruft, also seinen Werth als schützendes Mittel erhöht.

Anderseits ist es denkbar, dass die Vortheile einer feineren Vertheilung der Partikelchen aufgehoben werden von den Nachtheilen einer grösseren Angreifbarkeit durch Atmosphärilien, Säuren, Gase u. s. w. Es wurden die sechs Sorten Eisenmennige einem Schlämmversuche unterworfen. — Dabei wurden jedesmal fünf verschiedene Fractionen von verschiedener Korngrösse erhalten. Der Versuch wurde mit einem Nobel'schen Schlämmapparate, der aus vier conischen Gefässen verschiedenen Durchmessers bestand, ausgeführt. Die sich in jedem Gefässe ansammelnden Theilchen wurden nach vorhergehendem Trocknen gewogen. Die Schlämmversuche gelingen recht gut, wenn man das Material vorher 5 Minuten lang in Wasser kocht, damit Luftblasen entweichen können, und damit das Zusammenballen der Partikelchen aufgehoben wird.

Von jeder Fraction wurde die Korngrösse der Theilchen mittelst eines Mikrometers unter dem Mikroskop bestimmt.

Korngrösse in Mikromillimetern.	2	3	4	5	6	7
30 μ und höher	13,6 %	10,1 %	5,9 %	4,3 %	0,2 %	2 %
20—30 μ	28,3 %	33,4 %	27,7 %	29.7 %	27 %	45.3 %
10—20 μ	23,1 %	22,4 %	23,9 %	36 %	23,9 %	19,7 %
4—10 μ	16,3 %	16,6 %	18,6 %	17,2 %	22,5 %	21,7 % [1]
bis 4 μ	19,7 %	17,6 %	28,9 %	12,8 %	26,4 %	11,3 %

Der Gehalt an unvollkommen zerriebenem Material nimmt von No. 2—7 stets ab.

Man sollte vielmehr geneigt sein den stark geglühten Eisenmennige-Sorten, ihrer grösseren Härte wegen, den grössten Gehalt an groben, nicht zerquetschten Partikelchen zuzuschreiben. Es scheint daher das Auftreten vieler sehr feiner Theilchen von geringer Härte das Zerreiben der grösseren Körnchen zu erschweren.

Die Nummern 2—6 zeigen keine erheblichen Unterschiede, nur zwischen Nummer 6 und 7 ist eine Differenz bemerkbar.

Der Schlämmversuch gibt bei Nummer 5 abnorme Resultate. Die Eisenmennige Nummer 5 besteht aus einem Gemische gesinterter und nicht gesinterter Theilchen von verschiedenem specifischem Gewicht. — Die Fractionen können daher nicht aus homogenem Material bestehen. Thatsächlich zeigen sie sich als Gemische kleinerer dunkelrother und grösserer hellrother Körner.

Die Fraction, aus Theilchen bis 4 μ gross bestehend, enthielt grösstentheils die beigemischte Thonerde.

Bei Nummer 3 enthielt die Fraction von 20—30 μ auch etwas Gestein. Von einzelnen Sorten Eisenmennige wurden die erhaltenen Fractionen, in so fern sie aus Eisenoxyd bestanden, einer Kochprobe mit verdünnter Schwefelsäure unterzogen. 1 *g* des Materials wurde mit 500 *cc* 1 procentiger Säure während einer Stunde gekocht, und das in Lösung gegangene Eisenoxyd bestimmt.

No. 2	Fraction	30 μ	25,7 % in Lösung gegangen	im Mittel 28,9 %
	«	20—30 μ	27,1 % « « «	
	«	10—20 μ	31,5 % « « «	
	«	4—10 μ	31,1 % « « «	

[1]) Die Korngrösse war bei Nummer 6 und 7, 4—7 und 7—10 μ. Kleinere Theilchen als 4 μ waren nicht anwesend.

No.	Fraction		Gelöst		Mittel
No. 3	Fraction	30 μ	16 %	in Lösung gegangen	im Mittel 16,9 %
	«	20—30 μ	16,5 %	« « «	
	«	10—20 μ	17,2 %	« « «	
	«	4—10 μ	17,9 %	« « «	
No. 6	Fraction	30 μ	nicht bestimmt		
	«	20—30 μ	8,4 %	in Lösung gegangen	im Mittel 8,2 %
	«	10—20 μ	8,0 %	« « «	
	«	7—10 μ	7,6 %	« « «	
	«	4—7 μ	8,9 %	« « «	
No. 7	Fraction	30 μ	5,2 %	in Lösung gegangen	im Mittel 6,1 %
	«	20—30 μ	6 %	« « «	
	«	10—20 μ	5,5 %	« « «	
	«	7—10 μ	7,7 %	« « «	
	«	4—10 μ	nicht bestimmt.		

Die Korngrösse übt also keinen bemerkenswerthen Einfluss auf die Säurebeständigkeit aus. Die mittelbare Löslichkeit der verschiedenen Fractionen stimmt mit den bei den vorhergehenden Versuchen gefundenen Zahlen überein.

Eine feine Vertheilung des Materials ruft also keine Verringerung der Säurebeständigkeit hervor.

Schlussfolgerungen:

Bei Prüfung der Eisenanstriche, welche hauptsächlich aus Eisenoxyd (Fe_2O_3) bestehen, scheint es geboten Folgendes in's Auge zu fassen.

Die Eisenmennige soll einen gewissen Minimalgehalt an Eisenoxyd besitzen, zum Beispiel mindestens 80 %. Bei Eisenmennige ist trotz starken Glühens alles Eisenoxyd löslich in Salzsäure, und kann dieses Reagens daher als Lösungsmittel dienen.

Bei Abwesenheit schwerer Verfälschungsmittel gibt das specifische Gewicht einen Anhaltspunkt zur Beurtheilung des Brenngrades. Ein specifisches Gewicht von 4,2 kommt einem Material zu, welches hinsichtlich der chemischen Eigenschaften und des Preises den Bedürfnissen der Praxis am besten entsprechen würde.

Die Säure-, beziehungsweise Wetterbeständigkeit, wächst mit dem specifischen Gewicht.

Kochproben mit verdünnten Säuren, wie die hier beschriebenen, können vielleicht, wenn sie in grösserem Maassstabe vorgenommen werden, zu allgemeinen Prüfungsvorschriften hinsichtlich der Wetterbeständigkeit dieser Anstriche führen.

Eine feinere Vertheilung der Partikelchen, aus welchen das Material besteht, ist nicht von Einfluss auf die Säurebeständigkeit. Letztere ist lediglich abhängig von dem Grade der Hitze bei der Fabrikation.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Schranz.

Von einem Handbuch der analytischen Chemie anorganischer Körper von Adolphe Carnot[1]) ist vor kurzem der erste Band erschienen, welcher die allgemeinen Methoden der qualitativen und quantitativen chemischen Analyse umfasst.

Der Verfasser behandelt darin ausführlich die Methoden der Analyse auf trockenem Wege, die Prüfung mit dem Löthrohr, die Anwendung der Gaslampe, die Spectralanalyse, die mikrochemischen Reactionen und gibt ferner einen systematischen Gang der qualitativen Analyse, bei welchem auch die seltener vorkommenden Elemente überall ausführlich berücksichtigt sind. Auch die Reagentien und die einzelnen Operationen der qualitativen Analyse sind eingehend besprochen.

In Bezug auf die quantitative Analyse sind die Apparate zur allgemeinen Analyse, wie auch die zu speciellen Zwecken — Maassanalyse, Gasanalyse, Elektrolyse — bestimmten eingehend beschrieben, ebenso die Reagentien. Sehr ausführlich sind namentlich die verschiedenen Schmelzflüsse zu metallurgischen Proben etc. aufgeführt. In gleicher Weise finden sich die Operationen und allgemeinen Methoden der eben genannten verschiedenen Zweige der quantitativen Analyse eingehend behandelt.

---

[1]) Traité d'analyse des substances minerales par Adolphe Carnot Paris Vve. Dunod, Editeur 1898.

Ich verfehle nicht, die Leser der Zeitschrift auf das Buch aufmerksam zu machen, da es seiner ausführlichen Behandlung des Gegenstandes wegen manchem sehr willkommen sein dürfte.

Ueber die Affinität des Wasserstoffs zu Arsen und Antimon in der Wärme, hat A. J. J. Vandefelde[1]) Versuche angestellt und nachgewiesen, dass die Angabe von Retgers[2]), nach welcher Wasserstoff mit Arsen und Antimon bei höherer Temperatur direct in Verbindung treten soll, nicht richtig ist. Ferner sollen die braunen Flecken, welche entstehen, wenn man Arsenwasserstoff durch eine erhitzte Glasröhre leitet, kein fester Arsenwasserstoff, sondern eine allotropische Form des Arsens sein. Reines Antimon reagirt mit Wasserstoff direct nicht.

Ueber den Zusammenhang zwischen Volumänderung und dem specifischen Drehungsvermögen optisch activer Lösungen, haben R. Přibram und C. Glücksmann[3]) Versuche ausgeführt und diese zunächst auf Nicotinlösungen und Rubidiumtartratlösungen ausgedehnt.

Die Verfasser haben constatirt, dass zwischen Volumänderung und polarimetrischem Verhalten ein gewisser Parallelismus besteht, und dass eine Aenderung der Lage der Polarisationscurve mit dem Maximum der Contraction zusammenfällt. Diese Knicke der Drehungslinie lassen die Bildung anderer chemischer Individuen in der Lösung vermuthen, wenn man diese verdünnt etc. Beim Nicotin in Wasser würde es sich zum Beispiel um Molecülaggregate oder Hydrate handeln.

Ich verfehle nicht auf diese interessante Arbeit zu verweisen.

Eine Gasmessröhre mit in das Innere hineinragendem Thermometer, beschreibt Fr. Cochius[4]). Das Gasmessrohr kann entweder ein glattes Rohr sein oder kann auch eine birn- oder kugelförmige Erweiterung besitzen. Die Röhre hat oben einen Hals, in den eine mit Hahn versehene Trichterröhre eingeschliffen ist, an welche das Thermometer angeschmolzen ist.

Die Gasmessröhre mit Thermometer bietet den Vortheil, dass nach einer Bestimmung immer direct abgelesen werden kann, wodurch Zeit

---

[1]) Chemiker-Zeitung **19**, 1318.
[2]) Zeitschrift für anorganische Chemie **4**, 404.
[3]) Monatshefte f. Chemie **18**, 303 u. 510.
[4]) Circular d. Firma Dr. H. Geissler, Nachf. Fr. Müller-Bonn.

gewonnen wird. Auch der Uebelstand, dass durch zu langes Stehen kleine Mengen Gas durch die Absperrflüssigkeit absorbirt werden, ist durch das sofortige Ablesen beseitigt.

Das Messrohr kann natürlich auch ohne Thermometer benutzt werden, es ist dann nur nöthig ein einfaches mit Auslaufspitze versehenes Hahnstück an Stelle des Trichters mit Thermometer einzusetzen. Soll das Instrument beiden Zwecken entsprechen, so ist selbstverständlich eine zweite Calibrirung nöthig.

Zur Untersuchung von Industriegasen, beschreibt Léon Vignon[1]) einen Apparat einfachster Construction. Derselbe besteht aus einem Eudiometer an dessen unteres verjüngtes Ende mittelst eines starken langen Kautschukschlauches ein Quecksilbergefäss angeschlossen ist, welches hoch und tief gestellt werden kann, zwei oder mehreren Absorptionspipetten, und einem Messrohr, das am unteren Ende mit einem hoch und tief zu stellenden Füllgefäss durch einen Kautschukschlauch verbunden ist. Eudiometer, Pipetten und Messrohr sind oben mit je einer Marke versehen; sie münden sämmtlich in ein horizontales Rohr, das am Ende einen Hahn hat, welcher das Rohr von der äusseren Luft abzuschliessen gestattet. Die einzelnen Apparatentheile können durch besondere Hähne abgestellt, oder durch passende Stellung der Hähne entsprechend unter einander in Communication gebracht werden.

Die Pipetten reichen mit ihren unteren Enden in Woulfe'sche Flaschen, welche die Absorptionsflüssigkeiten enthalten.

Um den Apparat zu benutzen, beginnt man damit den sogenannten schädlichen Raum, das heisst denjenigen Theil des Apparates auszumessen, welcher über den Marken liegt. Zu diesem Zweck ist eine vorläufige Analyse der atmosphärischen Luft nöthig. In Folge des unbekannten Raumes über den Marken ergibt hierbei die Sauerstoffbestimmung einen zu hohen Werth, mit Hülfe dessen man den schädlichen Raum berechnet. Das sich so ergebende Plus in Cubikcentimetern kann bei Ausführung von Bestimmungen in Abzug gebracht werden, ebenso erfährt man naturgemäss durch die Analyse der Luft auch die im schädlichen Raum befindliche Menge Stickstoff.

Das Eudiometer ist für Explosionen eingerichtet, die durch Inductionsfunken bewirkt werden.

---

[1]) Comptes rendus **124**, 1244.

Einen Wechselhahn für gasanalytische Apparate, insbesondere für den Orsat'schen Apparat, hat H. Petrzilka[1]) construirt. Durch eine Deltabohrung bleibt die Verbindung mit der Gasmessröhre in jeder Stellung offen, während die übrigen Verbindungen nur in je einer Stellung offen sein können und durch die Richtung des Hahngriffes angezeigt werden. Die Deltabohrung kann auch durch eine Rinne ersetzt werden, und ferner können die Bohrungen des Hahnes in 4 verschiedenen Stellungen ausgeführt sein.

Der Hahn ist gesetzlich geschützt.

Eine automatische Quecksilberluftpumpe nach Töpler's System beschreibt G. Jaumann[2]). Die ursprüngliche Form der Töpler'schen Pumpe leidet an dem Uebelstand, dass das in dem Fallrohr abwärts gegangene Quecksilber in demselben Rohr auch wieder aufwärts steigen muss, um in den Saugraum zurück zu gelangen, wodurch alle kleineren Luftblasen wieder mitgerissen werden. Neesen hat daher zwischen Saugraum und Fallrohr ein Schlangenrohr eingeschaltet, welches den genannten Uebelstand beseitigen soll. Die Luftblasen setzen sich aber hier am Anfang des Schlangenrohrs fest und sind nicht hinauszutreiben, sondern gehen nachher beim Zurückfliessen des Quecksilbers sogleich wieder in den Saugraum zurück.

Schuller hat das Fallrohr der Töpler'schen Pumpe überhaupt fortgelassen und dieses durch ein Ventil ersetzt, wodurch dem Austreiben der Luft jedoch auch ein Hinderniss bereitet wird. Jaumann hat den Uebelstand nun in der Weise beseitigt, dass er die ursprüngliche Form der Töpler'schen Pumpe zwar beibehalten, diese aber so modificirt hat, dass das Quecksilber in dem Fallrohr nicht mehr aufwärts steigt, sondern einen Kreislauf macht, indem es von dem Fallrohr aus weiter fällt und dann direct in das Reservoir zur Hauptmasse des Quecksilbers gelangt.

In der Töpler'schen Pumpe macht das Quecksilber eine hin- und hergehende Bewegung, bei der beschriebenen Modification dagegen bewegt sich das Quecksilber in der Pumpe selbst nur abwärts.

Die Pumpe ist mit einer ebenfalls vom Verfasser erfundenen hahnlosen Steuerung[3]) versehen, die zum automatischen Betriebe dient.

---

1) Chemiker-Zeitung **18**, 448.
2) Zeitschrift f. Instrumentenkunde **17**, 243.
3) Wiedemann's Annalen **61**, 204

Hinsichtlich der Einzelheiten der Einrichtung verweise ich auf das Original.

Einen Sicherheitsrecipienten zur Aufbewahrung verflüssigter Gase beschreibt J. Fournier[1]). Die Sicherheitsvorrichtung besteht aus einem horizontal liegenden ringförmig gebogenen (aber nur etwa $^3/_4$ eines Kreisumfangs entsprechenden) an einem Ende geschlossenen Rohr, dessen anderes Ende durch einen senkrechten Ansatz mit dem Recipienten an seinem oberen Boden verlöthet ist und so die Verbindung des Recipienten mit dem Innern des Ringes herstellt. Verstärkt sich der Druck im Recipienten durch Temperatureinflüsse bis zu einer bestimmten Höhe, so wird der Druck auch dem Ring mitgetheilt, dieser biegt sich hierdurch etwas auf und wirkt dadurch auf einen Hebel, welcher seinerseits seine Bewegung auf eine Schraube überträgt. Letztere öffnet ein Ventil, welches dann eine bestimmte Menge Gas austreten lässt und den Druck im Innern vermindert.

Bezüglich des Verschlusses der Bombe muss ich auf das Original verweisen.

Einen neuen Arretirungsmechanismus für Präcisionswagen beschreibt S. de Lannoy[2]). Diese Vorrichtung soll eine Vervollkommnung hinsichtlich der Unveränderlichkeit der Gleichgewichtslage sein und besteht in der Verwendung einer sogenannten Bügelarretirung; es werden: 1. der Wagebalken und die Endpfannen, 2. die Bügel und 3. die Schalen nach einander arretirt.

Die Bügelarretirung hat den Zweck, die Endpfannen und Schneiden von den auf den Schalen liegenden Gewichten zu entlasten und zu verhindern, dass Oscillationen der Schalen durch Auflegen von Gewichten oder des zu wägenden Körpers sich bis zu den Schneiden fortpflanzen. Um diesen Zweck zu erfüllen, ist der den Schalenbügel mit der Aufhängepfanne verbindende Stift mit einer horizontalen Scheibe versehen, unter welche der Arretirungsarm greifen kann, so dass der Schalenbügel bei der Arretirung etwas angehoben wird, und hierdurch aus einer directen Verbindung mit den auf den Schneiden sitzenden Pfannen kommt. Diese Pfannen selbst werden nicht abgehoben, sondern mittelst zweier Stifte, die beim Arretiren in seitliche Einkerbungen eingreifen immer in derselben Lage gehalten, so dass beim Aufheben der Arretirung keine Verschiebung auf den Schneiden erfolgen kann.

---

1) Comptes rendus **124**, 353.

2) Zeitschrift f. Instrumentenkunde **17**, 261.

Zur Darstellung von Wasserstoff auf elektrolytischem Wege nach Bunsen's Methode[1]), beschreibt E. W. Magruder[2]) eine Vorrichtung, die sich von der ursprünglichen dadurch unterscheidet, dass sich Anode und Kathode nicht in einem und demselben Rohr sondern getrennt in zwei verschiedenen Röhren befinden; dabei ist die Einrichtung so getroffen, dass die Anode mit dem Zinkamalgam höher steht wie das die Kathode enthaltende Rohr. Beide Röhren sind durch ein nach dem Kathodenrohr schief abwärts gerichtetes Röhrchen verbunden, so dass gebildetes Zinksulfat, nach dem tiefer stehenden Rohr abfliessen und nöthigenfalls durch einen Hahn abgezogen werden kann.

Der wesentlichste Vortheil des Apparates besteht darin, dass etwaige kleine Mengen Sauerstoff, oder aus den Verunreinigungen des Zinks stammende gasförmige Verbindungen, den Wasserstoff nicht verunreinigen können, sondern im Anodenrohr aufwärts steigen und über der Schwefelsäure isolirt bleiben.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Weber.

Alkalimetrische Bestimmungsmethoden. Die Bestimmung des Aetznatrons in der Rohsoda lässt sich nach Rowland Williams[3]) in der Weise ausführen, dass man eine gewogene Menge derselben in einer Stöpselflasche mit starkem Alkohol ausschüttelt, nach 12 Stunden filtrirt, mit Alkohol auswäscht und das Filtrat mit Normalsäure titrirt.

Gute Resultate liefert auch die Methode von Hart. Hierbei titrirt man zuerst mit Phenolphtaleïn als Indicator bis zum Verschwinden der Färbung, setzt dann Methylorange hinzu und titrirt zu Ende. Die bei der ersten Titration verbrauchte Säure entspricht dem Natronhydrat

---

[1]) Einleiten des positiven Stromes in Zinkamalgam, des negativen in darüberstehende verdünnte Schwefelsäure.

[2]) American chemical Journal **19**, 810.

[3]) Journal of the Society of Chem. Industry **6**, 346. — Chem. Centralblatt **58**, 875.

und der Hälfte des kohlensauren Natrons, während die zuletzt verbrauchte Säure das in der Lösung enthaltene Bicarbonat angibt, welches ursprünglich als Monocarbonat vorhanden war und als solches die doppelte Menge der zuletzt verbrauchten Säure erfordert. Die Differenz dieser Zahl und des Gesammtverbrauchs an Säure entspricht dem ursprünglich vorhanden gewesenen Aetznatron.

Nach C. F. Cross und E. J. Bevan[1]) führt die Verwendung von Methylorange als Indicator bei der Titration von Aetznatron zu ungenauen Resultaten, da die als Natriumaluminat vorhandene Thonerde mit bestimmt wird.

John Watson[2]) weist jedoch diesen Einwand wegen des geringen Gehaltes der kaustischen Soda an Thonerde als gegenstandslos zurück und verwirft, wie auch G. Lunge, die Verwendung von Methylorange nur bei der Untersuchung der 2—3 % Thonerde enthaltenden Bodensätze.

Bei der Untersuchung der Bodensätze behandelt Watson eine gewogene Menge derselben mit kochendem Wasser und titrirt die nach dem Filtriren erhaltene Lösung unter Zuhülfenahme von Lackmus als Indicator.

Zur Bestimmung des nutzbaren oder löslichen Natrons in Sodarückständen behandelt man nach dem Verfasser 20 *g* mit 150—200 *cc* warmem Wasser und leitet in die erhaltene klare Lösung etwa 3 bis 5 Minuten lang einen Strom von Kohlensäure. Hierbei tritt zunächst eine Trübung der Flüssigkeit durch sich ausscheidenden kohlensauren Kalk ein, welcher sich unter Bildung von Bicarbonat wieder löst, und schliesslich wird Schwefelwasserstoff entbunden. Alsdann dampft man auf mindestens die Hälfte des ursprünglichen Volumens ein, filtrirt den abgeschiedenen kohlensauren Kalk ab, wäscht ihn aus und titrirt das Filtrat mit einer schwachen Normalsäure unter Verwendung von Methylorange.

Die eben beschriebene Methode zur Bestimmung des nutzbaren Natrons wird auch von G. Lunge[3]) empfohlen, anstatt des früher von ihm angegebenen kohlensauren Ammon-Verfahrens. Nach Lunge ist die Behandlung des wässrigen Auszugs mit Kohlensäure mindestens eine Stunde lang fortzusetzen, Watson hält dagegen bereits eine 3 bis 5

[1]) Journal of the Society of Chem. Industry **8**, 252. — Diese Zeitschrift **30**, 472 (1891).

[2]) Journal of the Society of Chem. Industry **9**, 1107.

[3]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1890, S. 571 u. 572.

Minuten dauernde Behandlung für ausreichend. Die nach dem Abdampfen erhaltene Flüssigkeit enthält zwar noch geringe Mengen von Kalk; diese sind jedoch an Schwefelsäure oder sonstige Säuren gebunden und werden durch längeres Einleiten von Kohlensäure nicht abgeschieden.

Als eben so gut und schnell ausführbar bezeichnet Lunge das Verfahren, bei welchem der wässrige Auszug $^1/_4$ Stunde lang mit kohlensaurem Zinkoxyd gekocht wird.

Zur Bestimmung von Aetznatron, beziehungsweise Aetzkali, neben kohlensauren Alkalien titriren Isbert und Venator[1]) die zu prüfende Lösung in der Kälte mit Normalsäure unter Zusatz von einigen Tropfen einer alkoholischen Lösung selbst bereiteter Rosolsäure, bis ein Tropfen der Normalsäure eben eine deutliche Gelbfärbung hervorruft. Die verbrauchten Cubikcentimeter geben den Gehalt an Aetznatron an. Bei nunmehrigem Erhitzen der Flüssigkeit zum Sieden tritt die frühere rothe Färbung wieder ein, und man kann nun unter beständigem Kochen durch weiteren Zusatz von Normalsäure bis zur bleibenden Gelbfärbung die Gesammt-Alkalinität und aus der Differenz den Gehalt an kohlensaurem Alkali bestimmen.

Der Nachweis von Natriummonocarbonat in Natriumbicarbonat mit Magnesiumsulfat gelingt nach G. Patein[2]) nur dann, wenn das normale Salz in grösserer Menge vorhanden ist, als zur Bildung von Sesquicarbonat erforderlich ist.

Der Verfasser empfiehlt daher für diesen Zweck die Verwendung einer sehr verdünnten alkoholischen Lösung von Phenolphtaleïn. Dieselbe zeigt mit einer Lösung von reinem Bicarbonat keine oder nur eine sehr schwach röthliche Färbung, welche nach Zufügen einiger Tropfen einer wässrigen Lösung von Kohlensäure verschwindet. Spuren von Natriumcarbonat geben sich dagegen durch eine entschiedene Rothfärbung zu erkennen; dieselbe verschwindet durch Zusatz einer wässrigen Lösung von Kohlensäure, sobald das vorhandene normale Carbonat vollständig in Bicarbonat übergeführt ist.

Bei der Untersuchung des Alkalibicarbonats bestimmt Vizern[3]) zunächst die Gesammtalkalinität durch Titration mit Normal-Schwefelsäure unter Anwendung von Helianthin als Indicator. Ein anderer Theil

---

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888, S. 109.

2) Journal Pharm. Chim. **25**, 448. – Journal of the chemical Society **62**, 1130.

3) Journal Pharm. Chim. **26**, 385. — Bull. de la société chimique de Paris [3. sér.] **9**, 55.

der Probe wird mit einer alkoholischen Lösung von Aetzalkali im Ueberschusse versetzt und die sich ergebende Lösung, welche nur Monocarbonat neben freiem Alkali enthält, getheilt. Die eine Hälfte wird wie zuvor direct mit Normalsäure titrirt, die zweite Hälfte dagegen nach Zersetzung des Carbonats mit überschüssiger Chlorbaryumlösung und unter Benutzung von Phenolphtaleïn als Indicator. Hiermit sind alle Factoren gegeben, um das in dem Alkalibicarbonat vorhandene normale Carbonat berechnen zu können.

Zur Bestimmung des kohlensauren oder freien Alkalis in Gegenwart von Sulfiten versetzen Jas. Grant und J. B. Cohen[1]) eine ausreichende Menge Wasserstoffsuperoxyd in einem Becherglase mit 3—4 Tropfen Methylorange und neutralisiren vorsichtig mit ganz verdünnter Natronlauge. Hierauf wird die zu prüfende Alkalisulfitlösung hinzugefügt und sofort vorsichtig zum Kochen erhitzt, wobei das Methylorange gebleicht wird. Die Lösung wird rasch abgekühlt, mit noch einigen Tropfen Methylorange versetzt und mit Normalsalzsäure titrirt. Auch Lackmustinctur kann als Indicator verwendet werden, Methylorange lässt den Endpunkt jedoch schärfer erkennen.

Die maassanalytische Bestimmung der an arsenige Säure gebundenen Alkalien lässt sich nach G. Favrel[2]) in den Alkaliarseniten durch Titration mit $^1/_{10}$ Normalsäure unter Zuhülfenahme von Cochenilletinctur als Indicator ausführen, da die arsenige Säure diesem Indicator gegenüber ein indifferentes Verhalten zeigt.

Zur Analyse des Natriumbicarbonats theilt G. Lunge[3]) eine von K. J. Sundstrom, Chemiker der Bicarbonat- und Ammoniaksodafabrik zu Trenton (Michigan), ausgearbeitete Methode mit, welche sich namentlich als sehr schnell ausführbar und für praktische Zwecke durchaus genügend erwiesen hat.

Die Methode beruht auf den folgenden Thatsachen. Wenn man eine Lösung von Natriumbicarbonat mit einer Lösung von Aetznatron versetzt, wird das Bicarbonat in normales Carbonat übergeführt; sobald die Umsetzung beendet ist, lässt sich bei weiterem Zusatz schon ein einziger Tropfen von überschüssiger Aetznatronlösung leicht dadurch erkennen, dass mit Silbernitratlösung eine braune Fällung entsteht. Nachdem man auf diese Weise die Menge der Bicarbonat-Kohlensäure

---

1) Journal of the Society of Chem. Industry 9, 19.

2) Bull. de la société chimique de Paris [3. sér.] 9, 448.

3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1897, S. 169.

ermittelt hat, bestimmt man in einem anderen Theil der Probe noch weiter das Gesammtalkali durch Titration mit Normalsäure und Methylorange.

Sundstrom benutzt eine Aetznatronlösung, welche in folgender Weise hergestellt wird. Man bereitet sich aus käuflichem reinem Aetznatron eine Lösung von 20° Baumé, entfernt das vorhandene Carbonat durch Fällung mit Chlorbaryum, decantirt, sättigt die klare Lösung annähernd mit Barythydrat und verdünnt auf Normalstärke, nachdem man den Gehalt durch Titration mit Normalsalzsäure in der Kälte, unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator, ermittelt hat.

Die so hergestellte Aetznatronlösung ist vollkommen frei von Kohlensäure und lässt vor allem die Endreaction erheblich schärfer hervortreten als gewöhnliche Natronlauge, wie dies auch die Versuche Lunge's bestätigt haben.

Bei Anwendung der Methode werden von dem zu prüfenden Bicarbonat zwei Proben von je 4,200 *g* abgewogen. In der einen Probe wird das Gesammtnatron durch Titriren mit Normalsalzsäure und Methylorange bestimmt. Die andere Probe wird trocken in eine Porzellanschale[1]) von 250 *cc* gebracht; diese versetzt man ohne Umrühren mit 100 *cc* Wasser von 15 bis 20° C, dann sofort mit einer annähernd genügenden Menge der wie oben bereiteten Normallauge, also, wenn man zum Beispiel sicher ist, dass das Bicarbonat mindestens 96 procentig sein wird, mit 48 *cc*, sonst vielleicht mit 47 *cc*. Erst jetzt wird bis zur Auflösung umgerührt, was etwa eine Minute erfordert, und nun setzt man nach und nach mehr Normallauge zu, anfangs 0,5 *cc*, später nur 0,2 *cc*, dann Tropfen für Tropfen. Nach jedem dieser Zusätze bringt man einen Tropfen der Flüssigkeit mit einem Tropfen einer starken 20 bis 25 procentigen Silbernitratlösung auf einer Unterlage von weissem Porzellan zusammen und wartet ein wenig. Die Tropfen auf der Porzellanplatte werden nach einiger Zeit immer braun, aber das Ende ist nur erreicht, wenn augenblicklich ein brauner Fleck erscheint, sowie der mit der Lösung befeuchtete Glasstab die Silbernitratlösung berührt, was sich auf der weissen Wolke von Chlorsilber gut beobachten lässt.

Man erfährt nun den Procentgehalt an Natriumbicarbonat durch einfache Multiplication der verwendeten Cubikcentimeter von Normallauge

---

[1]) Lunge zieht es vor die Operation in einem Becherglase vorzunehmen.

mit 2; das neutrale Carbonat erfährt man durch Abziehen der verbrauchten Menge von Normallauge von der bei der ersten Probe verbrauchten Normalsäure und Multiplication der Differenz mit $\frac{53}{42}$.

Auch in calcinirter Soda kann man auf diesem Wege das Bicarbonat bestimmen, doch nur, wenn sie ganz frei von Calciumverbindungen (kohlensaurem oder schwefelsaurem Kalk) ist, da diese schon bei Mengen von 0,25 % die Resultate in unerklärlicher Weise beeinflussen. In käuflichem Bicarbonat werden aber ohnehin keine Calciumsalze vorkommen, weshalb die beschriebene Methode hier immer anwendbar ist.

Lunge erhielt bei der Prüfung der Methode sehr günstige Resultate; nach den mitgetheilten Versuchen überschreiten die grössten Abweichungen bei der Bicarbonatbestimmung nicht 0,25 %, und es stimmt der Gehalt an Bicarbonat im Mittel sehr gut mit dem Befunde überein, welcher sich aus der Bestimmung der Gesammt-Alkalinität und der Gesammt-Kohlensäure nach der anerkannt zuverlässigen, gasvolumetrischen Methode von Lunge und Marchlewski[1]) ableitet.

Zur Erzielung derartig günstiger Resultate ist jedoch immerhin eine gewisse Aufmerksamkeit und einige Uebung erforderlich; insbesondere sind dabei noch die folgenden Punkte zu beachten.

Sundstrom empfiehlt, das Bicarbonat in einer Porzellanschale mit Wasser von 15 bis 20° C. zu übergiessen, dann sofort den grössten Theil der Normallauge hinzuzusetzen, durch Umrühren aufzulösen und hierauf die Titration zu Ende zu führen. Es soll also schon während des Auflösens fast so viel Aetznatron vorhanden sein, als zur Ueberführung des Bicarbonats in normales Carbonat erforderlich ist, damit ein Verlust an Kohlensäure möglichst vermieden wird. Wenn man aber nach der Vorschrift in einer Porzellanschale arbeitet, so ist es kaum möglich zu beobachten, ob wirklich alle Substanz aufgelöst ist, da die Flüssigkeit ohnehin durch Baryumcarbonat getrübt ist. Es ist daher zu empfehlen, ein Becherglas zu benutzen, damit man ungelöste Körner von Bicarbonat leicht wahrnimmt.

Am Schlusse der Titration muss der Zusatz von Normallauge sehr langsam erfolgen, sonst tritt die Tüpfelreaction zu früh ein. Wenn man glaubt, dass man zu Ende sei, muss man doch noch ein bis zwei

[1]) G. Lunge, Taschenbuch für Sodafabrikation u. s. w., 2. Aufl., S. 174.

Minuten recht gut umrühren; dann muss beim Tüpfeln auf Silbernitrat der braune Fleck augenblicklich erscheinen. Falls er etwas auf sich warten lässt, muss man nochmals 1 bis 2 Tropfen Normallauge zusetzen und wieder wie oben angegeben prüfen.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

P. Dobriner.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Zum Nachweis des Acetons hat P. Malerba[1]) folgende Reaction empfohlen. Fügt man zu der zu untersuchenden Flüssigkeit tropfenweise eine 1—2 procentige Lösung von Dimethyl-p-Phenylendiamin hinzu, so erscheint allmählich eine rothe Färbung. Dieselbe wird nach einigen Stunden stärker und hält sich sehr lange. Auf Zusatz von Alkalien, respective starken Mineralsäuren, verschwindet die Färbung und geht in eine hellviolette Farbe über.

Ueber das Verhalten von Chloralhydrat zu Schwefelammonium haben Joseph Lesinsky und Charles Gundlich[2]) Mittheilungen gemacht. Nach den Beobachtungen der Verfasser liefert eine wässerige Chloralhydratlösung mit gelbem Schwefelammonium nach einiger Zeit einen Niederschlag. Die Zeitdauer, nach welcher derselbe erscheint, ist abhängig von der Temperatur der Lösungen; ebenso fällt die Färbung des Niederschlags je nach der Concentration nicht gleichmässig aus. Es wäre nicht ausgeschlossen, dass diese Reaction als ein Kriterium für die Reinheit des Chloralhydrats dienen kann. Da die Verfasser die Zusammensetzung des Niederschlags und die Reaction selbst noch weiter studiren wollen, begnüge ich mich mit dem Hinweis auf dieselbe.

Bei der Inversion der Trehalose mittelst 5 procentiger Schwefelsäure constatirte Winterstein[3]), dass Traubenzucker nicht das alleinige Inversionsproduct ist. Der Verfasser bestimmte das Moleculargewicht der Trehalose zu 328, das specifische Drehungsvermögen beträgt $[\alpha]_D = 176{,}33$ (Soleil-Ventzke) für den krystallisirten Zucker. Die

---

1) Ann. di Chim. e di Farmakol. **21**, 14; durch Chemiker-Zeitung **19**, R. 82.

2) American chemical Journal **19**, 603.

3) Dingler's Polyt. Journ. **301**, 209.

Trehalose ist also in Bezug auf Moleculargrösse und ihre Inversionsproducte der Maltose gleich; sie unterscheidet sich aber von dieser dadurch, dass sie Fehling'sche Lösung nicht angreift und mit Phenylhydrazin kein Osazon bildet.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Nachweis und Bestimmung der Halogene. Zum Nachweis der Halogene in organischen Substanzen benutzen H. Kastle und W. A. Beatty[1]) die Eigenschaft eines Gemenges von Kupfer- und Silbernitrat beim Erhitzen die organischen Verbindungen vollkommen zu oxydiren, während das Halogen sich mit dem Silber verbindet.

Für die Prüfung von nicht flüchtigen Substanzen mengt man etwa 0,1 *g* derselben mit etwa 0,5 *g* eines Gemenges von Silbernitrat und Kupfernitrat und bringt das Ganze in ein Glasröhrchen. Man erhitzt dasselbe bis zur vollkommenen Zersetzung der Nitrate, wobei man die Temperatur nicht über Dunkelrothgluth steigen lässt. Nach dem Erkalten bringt man auf die geschmolzene Masse etwas Wasser, verdünnte Schwefelsäure und einige Zinkstücke. Nach kurzer Zeit ist alles Halogensilber reducirt, man filtrirt und prüft das Filtrat durch Zufügen von Silbernitrat und verdünnter Salpetersäure auf vorhandenes Halogen.

Für sehr flüchtige Substanzen, wie zum Beispiel Chloroform, wendet man eine an einem Ende zugeschmolzene ┌┘-förmig gebogene Röhre an und spannt das Rohr so ein, dass das offene Ende nach oben steht. In das zugeschmolzene Ende der Röhre bringt man circa $^1/_4$ *cc* der flüchtigen Substanz. 0,5 *g* des oben angebenen Nitratgemenges bringt man nun in die dem offenen Ende zunächst gelegene Biegung und erhitzt zuerst die Nitrate bis zum beginnenden Schmelzen und dann allmählich die Substanz. Das Erhitzen wird fortgesetzt, bis die Nitrate vollkommen zersetzt sind und die Substanz verflüchtigt ist. Man zerbricht die Röhre und behandelt den geschmolzenen Inhalt genau in der oben angegebenen Weise.

Dieser Nachweis der Halogene lässt sich leicht und rasch ausführen; die Nitrate sind leicht absolut chlorfrei zu erhalten.

---

[1]) American chemical Journal **19**, 412.

Die Methode gestattet auch in einfachster Weise zu constatiren, welches Halogen vorhanden ist.

Bei der Bestimmung von Halogenen in organischen Substanzen durch Glühen mit Kalk, Lösen desselben in Salpetersäure und Fällen mit Silbernitrat, findet man bei der Filtration, dass die Waschwasser häufig kein Silbernitrat mehr enthalten, dagegen aber eine deutliche Reaction auf Kalk liefern. Da nun Nitrate alkalischer Erden Chlorsilber[1]) und auch Jod- und Bromsilber merklich zu lösen vermögen, empfiehlt R. Wegscheider[2]) die Niederschläge bis zur Entfernung der Kalksalze mit Silbernitrat enthaltendem Wasser und dann erst mit reinem Wasser auszuwaschen, um ein Auflösen des Halogensilbers zu vermeiden. Das Auswaschen mit Silbernitrat enthaltendem Wasser kann ziemlich bald unterbrochen werden, wenn man bei der Fällung einen grossen Ueberschuss von Silbernitrat anwendet und dafür sorgt, dass das Flüssigkeitsvolumen ein relativ kleines ist.

Für die Trennung von Chlor, Brom und Jod in organischen Substanzen wenden P. Jannasch und E. Rölitz[3]) die von Jannasch und Aschoff angegebene Methode[4]), Destillation mit Natriumnitrit und Schwefelsäure zur Austreibung des Jods, respective Destillation mit Kaliumpermanganat in stark essigsaurer Lösung zur Austreibung des Broms, und Auffangen der übergehenden Halogene in alkalischer Wasserstoffsuperoxydlösung an[5]).

Der Aufschluss der organischen Verbindungen erfolgt nach Carius oder nach der Kalkmethode. Zur Ausführung der letzteren bringt man in eine etwa 50 *cm* lange Kaliglasröhre von 4 *mm* lichter Weite zunächst 3—4 *cm* Aetzkalk, dann die mit Aetzkalk gemengte Substanz und dann wieder reinen Aetzkalk. Die Röhre schliesst man mittelst eines Asbest-

1) Fresenius, Anleitung zur quant. chem. Analyse, 6. Aufl, Bd. I S. 176.

2) Monatshefte für Chemie **18**, 344.

3) Zeitschrift f. anorganische Chemie **15**, 68.

4) Vergl. diese Zeitschrift **34**, 613 und 752 (1895).

5) Hinsichtlich der letzteren Operation weisen die Verfasser in einer besonderen Abhandlung (Zeitschrift für anorganische Chemie **15**, 66) darauf hin, dass die Gegenwart von überschüssigen essigsauren Salzen störend auf die vollständige Austreibung des Broms wirkt, während Nitrate und Sulfate die Bestimmung nicht beeinträchtigen. Die Verfasser ergänzen daher die frühere Vorschrift von Jannasch und Aschoff in der Weise, dass alkalische Flüssigkeiten mit Salpeter- oder Schwefelsäure zu neutralisiren und dann erst mit Permanganat und Essigsäure zu versetzen sind.

stopfens und klopft einen Canal. Die Röhre wird in einem Verbrennungsofen allmählich erhitzt, der Aufschluss dauert etwa 1 Stunde. Die vorderen 10—15 *cm* Aetzkalk dürfen nicht durch abgeschiedene Kohlentheilchen geschwärzt sein.

Nach dem Erkalten der Röhre bringt man deren Inhalt in einen mit Glasstopfen verschliessbaren Literkolben, der zu $^{1}/_{3}$ mit Wasser gefüllt ist.

Man spült die Röhre mit Wasser und dann mit verdünnter Salpetersäure nach. Unter stetem Umschütteln und Kühlen fügt man portionenweise starke Salpetersäure hinzu, bis noch ein kleiner Rest von ungelöstem Kalk übrig bleibt.[1]) Man filtrirt und wäscht Aetzkalk und Kohlenrückstand mit heissem Wasser nach. Man achte darauf, dass die Flüssigkeit vor der Filtration absolut farblos erscheint und die Kolbenluft nicht nach Jod riecht. Bei Einhaltung der oben angegebenen Vorsichtsmaassregeln ist ein Verlust an Jod nicht zu befürchten.

In dem erhaltenen Filtrat werden die Halogene mit einer Mischung von gleichen Mengen concentrirter Salpetersäure und 10 procentiger Silbernitratlösung ausgefällt. Vor der Filtration wird noch circa 1 Stunde unter Umrühren im Wasserbade erwärmt.

Die nach dieser oder der Carius'schen Methode erhaltenen abfiltrirten Silberniederschläge werden noch feucht sammt dem Filter in einer Silberschale mit 5—6 *g* reinem Natronhydrat bis zum ruhigen klaren Fluss geschmolzen. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, filtrirt und mit Schwefelsäure, respective Salpetersäure angesäuert. In der Lösung wird nun nach der oben angeführten Methode die Trennung der Halogene vollzogen.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Die Bestimmung des Alkyls am Stickstoff haben J. Herzig und H. Meyer[2]) nach ihrer Methode[3]) an einer Anzahl Verbindungen ausgeführt, um einen Aufschluss über deren Constitution zu erhalten. Ich begnüge mich mit dem Hinweis auf diesen Theil der Arbeit. Die Verfasser machen darauf aufmerksam, dass die Methode nicht bloss für die Untersuchung der Basen und ihrer jodwasserstoffsauren Salze anwendbar

---

[1]) Sollte man zu viel Salpetersäure zugesetzt haben, so gibt man wieder etwas Aetzkalk zu.

[2]) Monatshefte für Chemie **18**, 379.

[3]) Vergl. diese Zeitschrift **33**, 607 (1894) u. **34**, 458 (1895).

ist, sondern sich auch gut zur Analyse der chlor- und bromwasserstoffsauren Salze, sowie der Nitrate der Basen benutzen lässt.

Zur Bestimmung der Acetyl-Gruppen in organischen Substanzen hat F. Wenzel[1]) als Verseifungsmittel mässig verdünnte Schwefelsäure angewandt. Die übliche Abspaltung des Acetyls mit Hülfe von Kali, Natron, Baryt, respective Magnesia hält der Verfasser, insbesondere bei Phloroglucin- und Pyrogallolderivaten, nicht für genügend genau, da sich bei der Zersetzung flüchtige organische Säuren bilden, welche bei der darauf folgenden Destillation als Essigsäure mit bestimmt werden.

Wenzel hat mit seiner Methode bei einer grossen Anzahl von Acetylderivaten sehr gute Resultate erhalten, so dass dieselbe allgemein anwendbar erscheint.

Die Concentration der Schwefelsäure muss so gewählt werden, dass keine weiter gehende Einwirkung auf die organischen Verbindungen stattfindet. Als gutes Kriterium hierfür kann das Nichtauftreten von schwefliger Säure dienen. Durch einen Vorversuch in einem Reagensglase bestimmt man die Concentration der Schwefelsäure, bei welcher sich das Acetylderivat eben löst, ohne beim Erwärmen auf 100—120° sich stark zu verfärben, harzige Producte abzuscheiden, respective schweflige Säure zu entwickeln.

In den meisten Fällen genügt eine Schwefelsäure von 2 : 1. Häufig jedoch muss eine verdünntere Säure angewandt werden, 1 : 2, insbesondere bei Verbindungen mit einer Amidogruppe; bei diesen ist die Verseifung mit der concentrirteren Säure unvollständig. Nur Acetyltribromphenol bedurfte zur vollständigen Verseifung concentrirter Schwefelsäure. — Enthalten die Substanzen Schwefel, respective Halogene, so setzt man zur Bindung des auftretenden Schwefelwasserstoffs, respective der Halogenwasserstoffsäuren, Cadmiumsulfat oder Silbersulfat hinzu.

Bei Sauerstoffverbindungen genügt für die vollkommene Verseifung ein halbstündiges Erhitzen auf 100—120°, bei stickstoffhaltigen Verbindungen erhitzt man zweckmässig circa 3 Stunden.

Nach beendeter Verseifung wird primäres Natriumphosphat zugefügt und im Vacuum die Essigsäure abdestillirt.

Der Verfasser bedient sich für die Ausführung der Bestimmung des nachstehend beschriebenen Apparates:

---

[1]) Monatshefte für Chemie 18, 659.

Ein Rundkolben von etwa 300 *cc* Inhalt dient zur Verseifung. In den Hals desselben ist seitlich ein schief aufwärts gerichtetes Rohr eingeschmolzen, ferner ist in den Hals des Rundkolbens mittelst eines doppelt durchbohrten Kautschukstöpsels eine starkwandige Capillare für die Vacuumdestillation und ein Tropftrichter eingesetzt, dessen ausgezogenes Ende etwa 2 *cm* unter die Anschmelzstelle des seitlichen Rohres am Kolbenhalse reicht. Dieses letztere dient, mit einem etwa 10 *cm* langen Kühlmantel umgeben, als Rückflusskühler. Im weiteren Verlaufe ist es nach abwärts gebogen und endet etwa in der Mitte der Kugel eines kleineren Kölbchens.

Dieser zweite Kolben hat einen Inhalt von 50—70 *cc*, ist mit Glasperlen gefüllt und dient als Dampfwascher. Durch die Füllung mit Glasperlen wird erreicht, dass absolut keine Phosphorsäure in's Destillat übergeht.

Aus dem Dampfwascher gelangen die Dämpfe in einen vertical gestellten Kugelkühler, der mittelst eines Kautschukstöpsels in eine Druckflasche von $^3/_4$ *l* Inhalt so eingesetzt ist, dass die verlängerte Kühlröhre bis zum Boden der Flasche reicht. Diese dient zur Aufnahme der vorgelegten Kalilauge und wird durch einen Glashahn mit der Pumpe verbunden. Für die Verbindungen zwischen den einzelnen Theilen ist nur guter Kautschuk zu verwenden.

Man bringt in die Druckflasche etwas mehr als die berechnete Menge $^1/_{10}$ Normalkalilauge und setzt den Kugelkühler ein. In den grösseren Rundkolben bringt man 0,2—0,4 *g* der zu untersuchenden Substanz, fügt 3 *cc* Schwefelsäure 2:1 hinzu, eventuell noch 3 *cc* Wasser, setzt den Apparat zusammen, bringt die Kühler in Thätigkeit und erhitzt den grösseren Kolben in einem Wasserbade bis die vollständige Verseifung vollzogen ist. Man ersetzt hierauf das heisse Wasser durch kaltes, erhitzt das unter dem kleinen Kolben befindliche Wasserbad zum Sieden und lässt in den grossen Kolben durch den Tropftrichter 20 *cc* einer Lösung, welche im Liter 100 *g* Metaphosphorsäure und 450 *g* krystallisirtes secundäres Natriumphosphat enthält, hinzufliessen. Man verbindet die in den Verseifungskolben führende Capillare mittelst eines mit Quetschhahn versehenen Kautschukschlauches mit einem Wasserstoffapparat und den Druckkolben mit der Pumpe und destillirt nun im Vacuum bis zur Trockne. Man lässt den Kolben dann noch etwa 10 Minuten im kochenden Wasserbade bis die trockne Salzmasse vom Glase abzuspringen beginnt. Man entfernt das heisse Wasserbad unter dem grösseren Rundkolben, lässt nach dem

Erkalten durch den Tropftrichter 20 *cc* ausgekochtes Wasser zufliessen, ohne dass dabei Luft eintritt, und destillirt wiederum zur Trockne.

Hierauf schliesst man mittelst des Hahnes die Verbindung mit der Pumpe, öffnet vorsichtig den Quetschhahn an der Capillare und füllt den Apparat mit Wasserstoff.

Man lüftet den Kautschukstöpsel an dem auf der Druckflasche sitzenden Kühler, spritzt die Kühlrohre innen und aussen mit ausgekochtem Wasser ab und bringt das gesammte Destillat mit ausgekochtem Wasser auf 500 *cc*. In 400 *cc* bestimmt man mittelst $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure den Ueberschuss an Kalilauge unter Benutzung von Phenolphtaleïn als Indicator. In den restirenden 100 *cc* wird nach dem Ansäuern mit $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung geprüft, ob bestimmbare Mengen von schwefliger Säure vorhanden sind. Findet man nennenswerthe Mengen schwefliger Säure, so ist die Bestimmung zu verwerfen.

Bilden sich bei der Verseifung leicht flüchtige Phenole, so ist der Jodverbrauch kein Kriterium für vorhandene schweflige Säure; man oxydirt dann mit Bromwasser und prüft auf Schwefelsäure.

Für die Bestimmung des Acetons hat E. R. Squibb[1]) die von Robineau und Rollin angewandte Methode[2]) für technische Zwecke etwas modificirt. Der Verfasser empfiehlt folgende Lösungen darzustellen:

1. Genau 10 *g* reines Aceton, mit Wasser verdünnt auf 1000 *cc*.

2. 257 *g* mit Alkohol gereinigtes Natronhydrat, in Wasser gelöst und auf 1 *l* verdünnt.

3. 250 *g* Jodkalium löst man in Wasser, verdünnt auf 1 *l* und fügt 850 *cc* der Lösung 2 hinzu.

4. Zu 1 *l* einer wässrigen Lösung von unterchlorigsaurem Natron, welche etwa 2,6 % disponibeles Chlor enthält (der Liquor Sodae Chloratae der U. S. Pharmakopöe entspricht dieser Concentration), setzt man 25 *cc* der Lösung 2.

5. 0,125 *g* Stärke verrührt man mit 5 *cc* Wasser, giesst in 20 *cc* siedendes Wasser und kocht noch etwas weiter. Nach dem Erkalten fügt man 2 *g* Natriumbicarbonat zu und rührt, bis es sich gelöst hat.

Diese Stärkelösung soll sich fast 3 Monate lang gut halten.

---

1) The Journal of the American chemical Society **18**, 1068.

2) Diese Zeitschrift **33**, 87 (1894).

Für die Titerstellung der Lösung von unterchlorigsaurem Natron werden 10 *cc* der Acetonlösung (1), entsprechend 0,1 *g* Aceton, in ein Becherglas von circa 50 *cc* Inhalt gebracht, man fügt 20 *cc* der alkalischen Jodkaliumlösung (3) hinzu und lässt aus einer Bürette unter stetem Umrühren tropfenweise 8—10 *cc* der Hypochloritlösung (4) zufliessen. Erzeugen die einfallenden Tropfen nur noch eine schwache Trübung durch ausgeschiedenes Jodoform, so geht man um je 0,1 *cc* vor, bis ein Tropfen der Lösung mit einem Tropfen der Stärkelösung (5) auf einem Porzellanteller zusammengebracht eine blaue Färbung erzeugt.

Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter entspricht alsdann 0,1 *g* Aceton. Bei der Analyse von Acetonlösungen sucht man möglichst dieselben Concentrationen inne zu halten und macht zweckmässig zunächst einen Vorversuch.

Da die Hypochloritlösung nicht sehr beständig ist, so ist der Titer derselben häufig zu controliren.

Hinsichtlich des Einflusses, welchen gleichzeitig vorhandener Aethylalkohol auf die Genauigkeit der Bestimmung ausübt, konnte Squibb die Angaben von Robineau und Rollin bestätigen, dass nämlich der Alkohol die Bestimmung nicht beeinträchtigt.

IV. Specielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie und Landwirthschaft bezügliche.

Von

L. Grünhut.

Ueber die Verseifung der Fette und Wachsarten und über die Analyse des Wollfettes. A. Smetham[1]) zeigt, dass die Verseifung der Fette bei der Bestimmung der Verseifungszahl nach Koettstorfer wesentlich beschleunigt wird, wenn man dem betreffenden Fett vor der Zugabe der alkoholischen Kalilauge Aether hinzufügt. Er fand es am besten, 3 *g* Fett und 20 *cc* Aether anzuwenden. Nimmt man 40 *cc* Aether, so erfolgt bei Rindstalg schon beim Stehen über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur vollständige Verseifung.

---

1) The Analyst **18**, 193.

Ein — wie es scheint — sehr vortheilhaftes Verfahren der kalten Verseifung bei der Fettanalyse beschreibt R. Henriques[1]. 3—4 *g* des zu untersuchenden Fettes werden in einem Kolben mit 25 *cc* Petroläther übergossen; nachdem Lösung eingetreten ist, fügt man 25 *cc* alkoholische Normal-Natronlauge[2] zu. Man lässt dann über Nacht stehen. Nach dieser Zeit ist vollständige Verseifung erfolgt. Die weitere Verarbeitung ist dann die gewöhnliche: Zurücktitriren des Alkaliüberschusses mit wässriger $^1/_2$normaler Salzsäure unter Benutzung von Phenolphtaleïn als Indicator.

Nach Vollendung der kalten Verseifung findet sich bei vielen Fetten ein Theil der gebildeten Natronseifen ausgeschieden und der Gefässinhalt gelatinös erstarrt. Bei flüssigen Oelen ist die Masse wenig consistent und wird von der $^1/_2$normalen Salzsäure leicht angegriffen und verflüssigt. Bei festen Fetten dagegen ist der Seifenkuchen bisweilen so fest, dass die Säure ihn nur schwierig durchdringen kann, so dass die Arbeit des Zurücktitrirens erschwert wird. In diesem Falle wärmt man den Kolben auf dem Wasserbad leicht an, nöthigenfalls unter Hinzufügung von mehr Alkohol, womit die Schwierigkeit behoben ist.

Das Verfahren eignet sich auch vorzüglich zur Untersuchung schwer verseifbarer Fette, wie der Thrane und des Bienenwachses. Thrane geben bei der üblichen warmen Verseifung so stark gefärbte Laugen, dass sich die Titration selbst bei Verdünnung mit erheblichen Mengen Alkohol nur sehr schwer zu Ende führen lässt. Die kalt verseifte Masse bleibt erheblich heller und der Farbenumschlag ist viel schärfer. Auch Cottonöl und Rindermargarin geben bei der kalten Verseifung wesentlich hellere Laugen als bei der warmen. Bei Ricinusöl gelingt die vollständige Verseifung auf dem beschriebenen kalten Wege sogar viel sicherer als auf dem warmen.

Alle mitgetheilten Beleganalysen stimmen mit den nach der üblichen Weise ermittelten Verseifungszahlen gut überein. Der Verfasser hat seine Versuche nicht nur auf Glyceride beschränkt, sondern auch die kalte Verseifung der Aethylester vieler fetter und aromatischer Säuren, sowie auch diejenige des Essigsäureamylesters näher untersucht. Einen

---

[1] Zeitschrift f. angew. Chemie 1895, S 721; 1896, S. 221 u. 423; 1897, S. 366 u. 398.

[2] Dieselbe muss durch Auflösen von Aetznatron in 96procentigem Alkohol dargestellt werden. Nimmt man schwächeren Alkohol, so ist die Lauge mit der petrolätherischen Fettlösung nicht mehr klar mischbar.

vollständigen Widerstand setzte nur der Salicylsäureäthylester der kalten Verseifung entgegen, ebenso verhielt sich Salol (Salicylsäurephenylester).

Abgesehen von diesen beiden Ausnahmen liessen sich alle untersuchten Ester unter den beschriebenen Versuchsbedingungen in der Kälte vollständig verseifen [1]), ja die Verseifung war in vielen Fällen selbst dann eine vollständige oder fast vollständige, wenn die Natronlauge nicht im Ueberschuss, sondern nur in der eben ausreichenden Menge zugesetzt wurde. Im Gegensatz hierzu bedürfen die Essigsäureester aromatischer Alkohole, insbesondere des Phenols, der drei Kresole und des α-Naphtols, eines bedeutenden Ueberschusses an alkoholischem Natron, um in der Kälte vollständig verseift zu werden.

Eine kleine Modification verlangt das Verfahren für die Wachsarten. Da diese in kaltem Petroläther nur spärlich löslich sind, so verfährt man hier so, dass man 3 *g* Substanz in 25 *cc* Petroleumbenzin von höherem Siedepunkte (100—150° C.) in der Wärme löst. Man titrirt dann sofort mit alkoholischer $^1/_2$ Normal-Natronlauge und Phenolphtaleïn bis zur bleibenden Rothfärbung und erfährt so die Säurezahl. Dann setzt man, nachdem man zur Wiederauflösung ausgeschiedener Substanzen nöthigenfalls nochmals erwärmt hat, 25 *cc* alkoholischer Normal-Natronlauge zu, lässt 24 Stunden [2]) in der Kälte stehen und bestimmt in der oben beschriebenen Weise den zur Verseifung verbrauchten Theil des Alkalis und damit die Esterzahl.

Bei dem gewöhnlichen Verfahren sind Mischungen von Bienenwachs und Ceresin besonders schwer verseifbar. Bei der neuen Methode zeigen sich nach Henriques keine derartigen Schwierigkeiten, was darauf zurückgeführt wird, dass die Substanz der Einwirkung des Alkalis in gelöstem Zustande unterworfen wird, während bei der warmen Verseifung das in Alkohol unlösliche Ceresin das Wachs leicht umhüllt und die Spaltung desselben hindert.

K. Dieterich [3]) hat die Anwendbarkeit der Methode auf die Untersuchung des Bienenwachses sehr eingehend studirt. Er ist hierbei

---

[1]) C. Schmitt hat bereits früher, diese Zeitschrift **35**, 381 (1896), dargethan, dass Fettsäureester bei 24 stündigem Stehen mit Kalilauge in der Kälte quantitativ verseift werden.

[2]) Henriques schreibt das l. c. ausdrücklich vor, mit der Motivirung, dass ein Stehen über Nacht, wie in den übrigen Fällen, bei Wachs nicht ausreichend sei. Neuerdings, Zeitschrift f. öffentl. Chemie **4**, 416 (1898), reducirt er jedoch die Einwirkungsdauer bei Wachs gleichfalls auf 12 Stunden.

[3]) Helfenberger Annalen 1897, S. 218.

zu dem Resultat gelangt, dass die Zahlen der kalten Verseifung etwas tiefer liegen, als die der heissen. Der Unterschied beträgt im Durchschnitt für die Säurezahl 0,7 Einheiten, für die Esterzahl 6 Einheiten. Doch erreichten die Differenzen bei der Esterzahl nicht selten 8 bis 10 und mehr Einheiten und stiegen in zwei Fällen [1]) auf 23 Einheiten. Es lassen sich trotzdem nach Dieterich mit Ausnahme des Ceresins, »wo die kalte Verseifung viel zu niedrige Zahlen und keine abnorme Verhältnisszahl ergab«, mit Hülfe der kalten Methode ebenso wie mit der heissen die üblichen Verfälschungen des Wachses erkennen. Ich kann die Berechtigung, dem Ceresin eine solche Ausnahmestellung zuzuschreiben, auf Grund des mitgetheilten Analysenmaterials nicht anerkennen. Dieterich veröffentlicht nur die beiden folgenden Versuche mit Ceresin:

	Rohes Wachs + 10 % Ceresin				Rohes Wachs + 20 % Ceresin			
	heiss		kalt		heiss		kalt	
Säurezahl	17,56	18,02	18,02	18,02	16,17	16,40	16,17	16,17
Esterzahl	69,53	69,30	64,40	64,40	56,93	59,27	56,93	56,93
Verseifungszahl . .	87,09	87,32	82,42	82,42	73,10	75,67	73,10	73,10
Verhältnisszahl . . .	3,96	3,85	3,57	3,57	3,52	3,61	3,52	3,52

In diesen Zahlen vermag ich nichts zu erblicken, was zu Ungunsten der kalten Methode im Gegensatz zur heissen spräche. Die Verhältnisszahl zwischen Säurezahl und Esterzahl muss unverändert geblieben sein, wenn es sich — wie hier — um Zusatz von Kohlenwasserstoffen handelt. Dieterich hat für seine Versuche bei der kalten Verseifung das Petroleumbenzin des deutschen Arzneibuches (Siedepunkt 55—75°) als Lösungsmittel benutzt. Die Verwendung von so niedrig siedendem gegenüber hoch siedendem Benzin soll nach ihm keinen Unterschied bedingen, da mit beiden Benzinen — was die Hauptbedingung sei — völlige Lösung eintritt.

G. Buchner [2]) empfiehlt die kalte Verseifung für die Untersuchung von Bienenwachs und weist nochmals eindringlich darauf hin, in diesem

[1]) a. a. O. S. 232, No. 50 u. 51.

[2]) Zeitschrift f. öffentliche Chemie 3, 570 (1897).

Falle als Lösungsmittel Petroleumbenzin vom Siedepunkt 100—150° zu benutzen. Er glaubt die Ergebnisse Dieterichs durch die Verwendung niedrig siedenden Petroleumbenzins erklären zu können. Die kalte Verseifung lieferte jedoch auch ihm bei Bienenwachs etwas niedrigere Esterzahlen, dagegen etwas höhere Säurezahlen, als die heisse; die Unterschiede sind jedoch unbedeutend.

A. Beythien[1]) verseift Bienenwachs durch halbstündiges Kochen am Rückflusskühler mit Natriumalkoholat, nachdem er es zuvor in hoch siedendem Petroleumbenzin aufgelöst hat. R. Henriques[2]) weist mit Recht darauf hin, dass die Vortheile dieser Arbeitsweise weniger in der Anwendung des Alkoholats, als in der des Lösungsmittels liegen.

Henriques hatte zu Beginn seiner Arbeiten die kalte Verseifung auch für eine geeignete Methode zur Bestimmung der Verseifungszahl des Wollfettes gehalten, gelangte jedoch später in dieser Beziehung zu einem anderen Resultat. Seine darauf sich beziehenden Untersuchungen stehen einer Reihe von Arbeiten anderer Autoren nahe, und ich bespreche sie daher im Zusammenhange mit diesen.

Die Verseifung des Wollfettes unter den meist üblichen Versuchsbedingungen ist bereits seit lange für eine unvollständige gehalten worden und es waren schon E. Schulze[3]), sowie Helbing und Passmore[4]) zur Verseifung unter Druck übergegangen. Sie erhitzten das Fett mit alkoholischem Kali in verschlossenen Steingutkrügen 20 Stunden, beziehungsweise in Glasflaschen 2 Stunden lang auf 100° C. Gegen diese Verfahren ist einzuwenden, dass sie sich wegen der Angreifbarkeit des Gefässmaterials durch das Alkali nicht zu quantitativen Bestimmungen eignen. Es hat auch Schulze fern gelegen, seine Methode in diesem Sinne auszunutzen.

Das nähere Studium dieser Verhältnisse wurde von W. Herbig[5]) aufgenommen. Er zeigte, dass sich die Verseifung des Wollfettes sowohl unter gewöhnlichem als auch unter erhöhtem Druck so leiten lässt, dass übereinstimmende Ergebnisse erhalten werden, dass aber die unter erhöhtem Druck gewonnenen Verseifungszahlen höher sind als

---

1) Pharm. Centralhalle **38**, 850 (1897).

2) Chemische Revue über die Fett- und Harzindustrie **5**, 16 (1898).

3) Journal f. praktische Chemie [N. F.] **7**, 166 (1873).

4) Vergl. diese Zeitschrift **32**, 115 (1893).

5) Dingler's polytechnisches Journal **292**, 42 u. 66 (1894).

die unter gewöhnlichem Druck erhaltenen. Die Verseifung unter gewöhnlichem Druck ist so auszuführen, dass 1 bis 2 *g* Wollfett mit 25 *cc* alkoholischer $^1/_2$ normaler Kalilauge auf freiem Feuer eine Stunde am Rückflusskühler gekocht werden. Das Verseifungsproduct wird mit neutralisirtem Alkohol in ein Becherglas gespült und mit $^1/_2$ normaler Salzsäure zurücktitrirt, unter Zugabe von 1 *cc* 0,1 procentiger Phenolphtaleïnlösung als Indicator. Eine Ausdehnung der Erhitzungsdauer von 1 Stunde auf 4 Stunden beeinflusst das Resultat nicht wesentlich. Dagegen gibt die übliche Arbeitsweise ($^1/_2$ stündiges Erwärmen im Wasserbade) erheblich niedrigere Resultate; es bedurfte eines zweistündigen Erhitzens, um im Wasserbade (am Rückflusskühler) dieselben Werthe zu erreichen, die bei 1 stündiger Erhitzung auf freiem Feuer erhalten wurden.

Die Verseifung unter erhöhtem Druck erfolgte in Kupferrohren. Die zur Verwendung kommenden Rohre waren aus starkem Kupfer aus einem Stück getrieben, ausgedreht und inwendig spiegelglatt polirt. Der Verschluss der Rohre wurde hergestellt durch eine Rothgussmutter, welche eine Bleidichtung auf die obere, glatt geschliffene Ringfläche des Rohres presste. Die lichte Weite und die Höhe der Rohre waren so beschaffen, dass man bequem das Innere der Rohre beobachten konnte, ausserdem aber die Möglichkeit gegeben war. die alkoholische Seifenlösung umzuschütteln, ohne dass die abdichtende Bleiplatte benetzt wurde. Die Rohre wurden mit 1 bis 2 *g* Fett und mit 25 *cc* doppeltnormaler alkoholischer Kalilauge beschickt und im Oelbade eine Stunde bei 105 bis 110° C. erhitzt. In das Oelbad wurde immer ein Rohr mit eingelegt, das nur mit Kalilauge beschickt und zum blinden Versuch, also zur Titerstellung der Kalilauge, benutzt wurde [1]). Nach Beendigung des Versuchs wurde die zu einer Gallerte erstarrte Seifenlösung im siedenden Wasserbade vorsichtig wieder verflüssigt und in ein Becherglas übergeführt. Die letzten Reste wurden mit siedend heissem, neutralisirtem, mit Phenolphtaleïn versetztem Alkohol nachgespült. Die tief braunschwarze Lösung wurde nun mit Alkohol so weit verdünnt, dass man den Umschlag bei dem nun folgenden

---

[1]) Es ist das nöthig, weil die alkoholische Kalilauge das Kupfer angreift. W. Schmitz-Dumont (Dingler's polytechn. Journ. **296**, 234 (1895) hat deshalb vorgeschlagen, die Innenseite des Kupferrohres, sowie die Bleidichtung und die Verschlussmutter zu versilbern.

Titriren (mit Normal-Salzsäure) deutlich erkennen konnte. Gewöhnlich betrug die gesammte Flüssigkeit 200 bis 250 *cc*.

Von wesentlicher Bedeutung für das Gelingen der Verseifung unter Druck ist ein öfteres Durchschütteln des Reactionsgemisches, damit nicht Fett unangegriffen bleibt.

Die vorgeschriebene Einwirkungsdauer ist völlig ausreichend; 10—20stündige Erhitzung liefert keine anderen Ergebnisse als einstündige. Herbig nimmt aus diesem Grunde an, dass unter den angegebenen Versuchsbedingungen bei Wollfett die Grenze der Verseifbarkeit erreicht wird. Die Anwendung dünnerer Kalilauge als doppeltnormale ist unzulässig; $^1/_2$ normale gibt selbst bei 10stündiger Einwirkung meistens zu niedrige Resultate.

Herbig hat auch das Verfahren der Verseifung mit Natriumalkoholat [1]) mit seinen beiden Verseifungsmethoden verglichen. Wollfett lieferte in alkoholischer Suspension mit Natriumalkoholat wesentlich niedrigere Verseifungszahlen als bei der Druckverseifung, lässt sich also auf diese Weise mit Natriumalkoholat nicht vollständig verseifen. Auch in ätherischer Lösung zeigte sich im Allgemeinen dasselbe; nur eine Probe, die sich auch sonst als relativ leicht verseifbar erwies, gab so die gleichen Ergebnisse wie bei der Druckverseifung. Bestimmte Beziehungen zwischen der Verseifungszahl nach Kossel-Obermüller und der am Rückflusskühler auf freiem Feuer bestimmten lassen sich nicht erkennen.

Zur genaueren Feststellung der chemischen Zusammensetzung des Wollfettes bestimmt W. Herbig [2]) auch noch den Gehalt desselben an »unverseifbaren Substanzen«, das heisst an solchen Verbindungen, die in dem ursprünglichen Fett in Esterbindung mit den Fettsäuren vereinigt sind und welche durch den Verseifungsprocess als Alkohole in Freiheit gesetzt werden. Es sind das, wie bekannt, in der Hauptsache Cholesterin und Isocholesterin. Zu ihnen gesellen sich unter Umständen noch esterartige Verbindungen, die bei dem benutzten Verseifungsverfahren unverseift blieben.

Die in der Fettanalyse für derartige Bestimmungen meist üblichen Methoden [3]), welche in der Hauptsache auf einem Ausschütteln der

---

[1]) Vergl. Kossel, Obermüller und Krüger, diese Zeitschrift **31**, 91 u. 572 (1892).

[2]) Dingler's polytechnisches Journal **297**, 135 u. 160 (1895).

[3]) Vergl. Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette. 3. Aufl., S. 193.

Lösung des verseiften Fettes mit Petroläther beruhen, verwirft der Verfasser. Sie bergen sämmtlich zwei Fehlerquellen: die leichte Bildung von Emulsionen und die Schwierigkeit, die letzten Reste von Seife aus dem Petroläther auszuwaschen[1]).

Der Verfasser versuchte behufs Gewinnung besserer Resultate zunächst die Fettsäuren der Seifen als Metallsalze auszufällen, dieselben abzufiltriren und aus dem Niederschlage, in welchen die Cholesterine etc. gleichfalls unlöslich eingehen, die letzteren mit Aether oder Petroläther zu extrahiren. Das Verfahren eignet sich jedoch gleichfalls nicht für genaue Bestimmungen, weil nach dem Verfasser die Kupfer-, Zink-, Cadmium-, Aluminium-, Baryum-, Strontium-, Calcium- und Magnesiumsalze der im Wollfett enthaltenen Säuren in den genannten Lösungsmitteln nicht völlig unlöslich sind. Dagegen führte eine andere Methode zum Ziel, welche dem deutschen Reichs-Patent No. 38 444 nachgebildet ist und auf der Extraction der Kalksalze mit Aceton beruht. Die Ausführungsweise ist die folgende:

1 bis 2,5 *g* Wollfett werden in der oben beschriebenen Weise am Rückflusskühler verseift. Danach wird der Ueberschuss an Aetzkali genau mit Säure zurückgemessen und die so erhaltene Lösung mit neutralisirtem Alkohol in ein Becherglas gespült. Der Alkohol wird dann verjagt und die entgeistete Lösung mit 50 *cc* Wasser zum Sieden erhitzt. Bleibt die Lösung trübe, so setzt man vorsichtig so viel Alkohol zu, dass eben eine klare Lösung entsteht. Die Lösung wird genau auf 70 bis 75° C. erhitzt, alsdann mit einer aus der Verseifungszahl zu berechnenden Menge Chlorcalcium in geringem Ueberschuss in der Weise versetzt, dass man die ungefähr 50° warme Lösung in dünnem Strahl unter lebhaftem Rühren in die Seifenlösung einfliessen

---

[1]) Auf eine weitere Schattenseite der Petroläthermethoden hat J. Lewkowitsch, Journal of the society of chemical industry **15**, No. 1 (1896), aufmerksam gemacht. Bei der Bestimmung des Unverseifbaren im Haifischleberthran, sowie in manchen Walfischthranen nahm der Petroläther ganz ungewöhnlich grosse Mengen Seife auf, von denen er nur durch gründliches Waschen mit 50 procentigem Alkohol befreit werden konnte. Die so erhaltenen Resultate waren jedoch um mehrere Procente niedriger als diejenigen, die erhalten wurden, wenn man das Unverseifbare mit Aethyläther ausschüttelte. Es rührt dies daher, dass das Unverseifbare in den betreffenden Fällen zum Theil aus Cetylalkohol bestand, der in Petroläther nur schwer löslich ist. Hieraus ergibt sich die Nothwendigkeit, sich bei der Untersuchung von Fischthranen des Aethyläthers zu bedienen.

lässt. Man rührt kurze Zeit gut durch, verdünnt dann die Lösung mit der doppelten Menge Wasser, welchem man einige Cubikcentimeter alkoholische Lauge zugesetzt hat, und lässt erkalten. Die Kalksalze setzen sich, sobald die Fällung normal verläuft, in Form eines gelblichweissen, feinkörnigen Niederschlags schnell ab. Die gesammte Flüssigkeit beträgt etwa 250 *cc*. Man decantirt durch ein genügend grosses Filter und wäscht unter Decantation mit sehr verdünntem kalten Alkohol (1:20) so lange nach, bis die Waschflüssigkeit mit Silberlösung nur noch opalisirt. Das Auswaschen ist in $1^1/_2$ Stunden beendigt. Der Niederschlag wird schliesslich auf das Filter gebracht, dieses auf einer dicken Fliesspapier-Unterlage ausgebreitet und im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Die Trocknung ist nach 48 Stunden beendet und der Niederschlag wird mit dem Filter im Soxhlet-Extractor 6 Stunden lang mit reinem, wasserfreiem, frisch destillirtem Aceton extrahirt. Nach beendigter Extraction wird das Aceton bei Wasserbadtemperatur möglichst vollständig vertrieben. Man löst dann das Extract in frisch destillirtem, reinem wasser- und säurefreiem Aether, giesst die Aetherlösung in eine Platinschale, verdunstet den Aether, trocknet den Rückstand unter zeitweiligem Umschwenken 1 Stunde bei 105° C., lässt im Exsiccator erkalten und wiegt alsbald. Das Extract ist hygroskopisch. Bei richtiger Ausführung des Verfahrens muss es vollständig neutrale Reaction zeigen [1]).

Bei der Fällung müssen die vorgeschriebenen Versuchsbedingungen mit grosser Sorgfalt inne gehalten werden. Insbesondere gilt das für die angegebenen Alkoholstärken. Werden die Flüssigkeiten reicher an Alkohol, so geht Cholesterin in merklicher Menge in Lösung, statt beim Niederschlag zu bleiben, und entzieht sich so theilweise der späteren Extraction mit Aceton. Verwendet man aber weniger Alkohol als die Vorschrift angibt, so tritt Dissociation der Kalksalze ein und die auf diese Weise theilweise in Freiheit gesetzten Fettsäuren werden vom Aceton mit gelöst. Man erkennt diesen Fehler an einer sauren Reaction des Acetonextractes.

Mit Hülfe der eben beschriebenen Methoden will Herbig in folgender Weise ein Bild von der Zusammensetzung des Wollfettes gewinnen. Er bestimmt in einer Portion in üblicher Weise die Säure-

---

[1]) Herbig hat später, Dingler's polytechn. Journal **301**, 114 (1896), die Meinung ausgesprochen, dass dieses Verfahren sich auch zur Bestimmung des Unverseifbaren in anderen Fetten als Wollfett eignen würde.

zahl in ätherischer Lösung, verjagt den Aether, fällt in der beschriebenen Weise mit Chlorcalcium und extrahirt mit Aceton. Dieses Acetonextract (I) muss die gebundenen Fettsäuren und die mit denselben zu Estern verbundenen Alkohole enthalten. Er bestimmt ferner das Acetonextract des am Rückflusskühler verseiften Fettes (II), sowie dasjenige des unter Druck verseiften Fettes (III)[1]. Hieraus ergibt sich:

100 — I = freie Fettsäuren.
I — II = in leicht verseifbarer Form gebundene Fettsäure-Reste.
II — III = in schwer verseifbarer Form gebundene Fettsäure-Reste.
III = Alkohole (Cholesterine).

Die Säurezahl und die beiden Verseifungszahlen werden weiter in Beziehung gesetzt zu den in dieser Weise berechneten Procentgehalten der drei Fettsäuregruppen, und man kann so die durchschnittlichen Säurezahlen (beziehungsweise Moleculargewichte) dieser drei Gruppen ermitteln.

Die vorstehende Deutung der Analysenresultate, ebenso wie die Druckverseifung überhaupt, ist von J. Lifschütz[2]) für fehlerhaft erklärt worden. Die Erhöhung der Verseifungszahl beim Verseifen unter Druck gegenüber der Verseifung am Rückflusskühler soll nach Lifschütz nicht auf eine Spaltung von schwer verseifbaren Estern, sondern auf eine Zerstörung der hochmolecularen Fettsäuren zurückzuführen sein. Lifschütz nimmt an, dass je ein grosses Fettsäuremolecül in mehrere Säuremolecüle kleineren Moleculargewichtes zerfällt[3]), was natürlich einen höheren Kaliverbrauch bedingen müsste. Eine andere Fehlerquelle der Druckverseifung soll darin liegen, dass die Kupferröhren durch das alkoholische Kali angegriffen werden, wodurch ein ganz bedeutender

---

1) Bei dieser letzten Bestimmung geht fettsaures Kupfer (von der Einwirkung des Kalis auf die Kupferröhren herrührend) in das Acetonextract ein. Man soll deshalb den Aschengehalt des Acetonextractes auf stearinsaures Kupfer umrechnen und in Abzug bringen.

2) Pharm. Zeitung **40**, 643 u. 693 (1895).

3) Solche Spaltungen sind in der That von Fr. Varrentrapp, Liebig's Annalen der Chemie **35**, 209 (1840), von S. Marasse, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **2**, 359 (1869), und von M. Bodenstein, Ber. d deutsch. chem. Gesellsch. **27**, 3397 (1894), beim Schmelzen von Oelsäure, Elaïdinsäure, Stearolsäure und Behenolsäure mit Kali beobachtet worden.

Titerrückgang bedingt wird. Je nachdem man die Ungunst dieser Bedingungen steigere, je höhere Concentrationen der Lauge und je höhere Drucke (beziehungsweise Temperaturen) man beim Verseifen wähle, um so höhere scheinbare Verseifungszahlen müsse man erhalten. Lifschütz gibt die folgenden Ergebnisse seiner Versuche über die dreistündige[1] Einwirkung von alkoholischem Kali auf Wollfett im geschlossenen Kupferrohr.

Concentration der Kalilauge	Temperatur Grade C.	Verseifungszahl
doppelt normal	105—106	86,5
dreifach normal	105	97,1
desgleichen	106	126,9
halb normal	108—110	155,8
normal	108—110	178,7
ein und einhalb normal	110	281,4
doppelt normal	108—110	241,2
zwei und einhalb normal . . .	108—110	245,9
desgleichen	110	251,1
dreifach normal	110	256,1

Noch viel auffallender sind andere Resultate von Lifschütz. Technische Oelsäure von circa 93 % Oelsäuregehalt ergab bei gewöhnlicher Temperatur eine Säurezahl von 185,1. Beim einstündigen Erhitzen mit $^1/_2$ Normal-Alkali stieg diese Zahl auf 204,6; beim Verseifen unter Druck mit Doppelt-Normal-Kali wurde 252,2 gefunden. Cholesterin — ein Alkohol — soll bei der Druckverseifung eine scheinbare Verseifungszahl von 100 ergeben haben.

Diese Einwände sind weder von W. Herbig[2]), noch von E. von Cochenhausen[3]) als berechtigt anerkannt worden. Was die Einwirkung der Lauge auf die Kupferröhren betrifft, so ist dieser Fehler durch die erwähnte Anstellung eines blinden Versuchs nahezu compensirt. Uebrigens ist die Kalizerstörung nur gering, wenn man — wie die genannten Autoren — wasserhelle alkoholische Kalilauge benutzt; sie wird jedoch grösser, je dunkler die Laugen vor der Einschliessung in das Rohr gefärbt waren, wie folgende Versuchsresultate zeigen.

1) Vergl. J. Lifschütz. Dingler's polyt. Journ. **300**, 191 (1896).
2) Dingler's polyt. Journ. **298**, 118 (1895).
3) Dingler's polyt. Journ. **299**, 233 u. 256 (1896).

Farbe der Lauge	Angewendetes KOH g	Verbrauchtes KOH g
Farblos	3,38785	0,0058
Schwach gelblich . .	3,38655	0,0087
Gelb	3,26605	0,0174
Dunkelgelb	3,24860	0,0209

Eine Zerstörung der Fette in Folge einer Verseifung unter Druck konnte von den Verfassern in dem Umfang, wie sie Lifschütz beobachtet hat, gleichfalls nicht aufgefunden werden. Möglichst reine Oelsäure gab nach Cochenhausen bei der Behandlung mit alkoholischem Kali in der Wärme nur eine um 4,5 bis 6,1 Einheiten höhere Säurezahl als bei der Titration in der Kälte. Diese Erhöhung ist immer dieselbe, gleichgültig ob der Kaliüberschuss nur Spuren oder 100 % betrug, ob eine Stunde am Rückflusskühler gekocht oder zwei Stunden im Kupferrohr auf 112 ° erhitzt wurde. Sie ist höchst wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die Oelsäure geringe Mengen Starolakton enthielt. Beim Behandeln mit überschüssigem Alkali in der Wärme wird die Laktonbindung gelöst und die restituirte Carboxylgruppe (und vielleicht auch die Hydroxylgruppe) abgesättigt. Lifschütz's Versuche mit der Oelsäure sind (soweit sie sich auf die gewöhnliche Verseifung beziehen) so zu erklären, dass die von ihm benutzte unreine Säure noch verseifbare Substanzen enthielt. Auch die Behandlung von Cholesterin unter Druck gab wesentlich niedrigere Werthe als der von Lifschütz angegebene.

Herbig fand zunächst bei drei Versuchen Druckverseifungszahlen von 4,64 bis 8,30; später[1]) hat er in 6 Versuchen 1,45 bis 3,6 gefunden und aus den «verseiften» Flüssigkeiten nach dem Aceton-Extractionsverfahren 99,5 bis 100,31 % des angewandten Cholesterins in schmelzpunktreinem Zustande wieder gewinnen können. Ferner hat Herbig reinen Palmitinsäurecholesterinester und reinen Cerotinsäurecholesterinester synthetisch dargestellt und gezeigt, dass diese Verbindungen hochmolecularer Fettsäuren mit hochmolecularen Alkoholen beim Verseifen unter Druck die theoretische

1) Zeitschrift f. öffentliche Chemie 4, 234 (1898).

Verseifungszahl liefern. Eine namhafte Zerstörung der Substanz durch die Druckverseifung ist also in keinem Falle nachzuweisen. Sie ist auch beim Wollfett unwahrscheinlich, weil — wie bereits angegeben — bei einstündiger und bei zwanzigstündiger Einwirkung der Lauge unter Druck dieselben Verseifungszahlen erhalten wurden.

E. von Cochenhausen[1]) studirte auch die Anwendbarkeit von Henriques kalter Verseifung auf die Analyse schwer verseifbarer Fette, speciell des Wollfettes und des chinesischen Insecten-Wachses[2]). Er erhielt wesentlich niedrigere Verseifungszahlen als bei der Verseifung in der Wärme.

Diese letzteren Resultate erklären sich nach R. Henriques[3]) theilweise daraus, dass Cochenhausen Natronlauge zum Verseifen benutzt hatte, die eine zu geringe Alkoholstärke besass[4]), zum anderen Theil daraus, dass das verseifte Wollfett und das verseifte chinesische Wachs in ihren Lösungen beim Zurücktitriren mit wässriger Säure dissociirt werden. Henriques schreibt daher vor, bei der Titration solcher Lösungen alkoholische $^1/_2$ Normal-Salzsäure zu verwenden[5]).

Aber auch unter diesen verbesserten Versuchsbedingungen erhielt Henriques bei Wollfett durch kalte Verseifung keine übereinstimmenden Resultate. Je länger die Verseifungsdauer währte, um so höher fielen die Verseifungszahlen aus. So gab eine Probe Wollfett folgende Werthe:

1. Warme Verseifung (am Rückflusskühler).

124,04	124,54	125,72
127,01	126,73	123,80
122,86	125,38	
	Mittel	125,01.

1) Dingler's polyt. Journ. 299, 257 (1896).

2) Vergl. diese Zeitschrift 34, 765 (1895).

3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1896, S. 223 u. 424; 1897, S. 366.

4) Vergl. S. 698, Anm. 2.

5) Wenn man die Seifenlösung mit Alkohol versetzt, so kann man sie danach auch mit wässriger Säure titriren ohne Dissociation befürchten zu müssen. Henriques hält das für minder empfehlenswerth, während sich Herbig, Zeitschrift f. öffentliche Chemie 4, 266 (1898), dafür erklärt.

2. Kalte Verseifung.

Versuchs-dauer	Verseifungs-zahl	Versuchs-dauer	Verseifungs-zahl
15 Stunden	115,90	48 Stunden	122,86
	114,66		123,82
20 Stunden	116,30	72 Stunden	127,96
24 Stunden	121,24	7 Tage	128,18
	121,52		127,90
	122,40		126,42[1]
	120,80		126,64[1]

Henriques glaubt diese ständige Zunahme der Verseifungszahl nicht auf die Gegenwart schwer verseifbarer Verbindungen zurückführen zu dürfen. Nach ihm erleiden die Wollfette durch Behandeln mit alkoholischem Alkali, sei es in der Kälte, sei es in der Wärme, unter gewöhnlichem oder erhöhtem Druck ausser der Esterspaltung noch weitere, tiefer greifende Veränderungen, und zwar um so grössere, je energischer die Behandlung erfolgt. Es lässt sich schon in der Kälte eine vollkommene Verseifung erzielen. Keine Methode zur Bestimmung der Verseifungszahl aber gibt die Garantie, dass einerseits sämmtliche Ester verseift sind, andererseits keinerlei secundäre Reactionen stattgefunden haben.

Zur Stütze dieser Auffassung sucht Henriques[2]) nachzuweisen, dass wirklich Substanzen existiren, welche durch alkoholisches Alkali in der Kälte solche Spaltungen erleiden. Es gelingt ihm in der That zu zeigen, dass sowohl Linalool als auch Geraniol, Safrol und Anethol nach seinem Verfahren der kalten Verseifung scheinbare Verseifungszahlen geben, obwohl sie gar keine Ester, sondern ungesättigte Alkohole sind. Zimmtalkohol wird durch 24stündiges Stehen mit Normal-Alkali fast völlig zerstört; unter den Reactionsproducten befand sich Benzaldehyd.] Beim Stehen mit $^1/_4$ normalem Alkali bilden sich Säuren, darunter Benzoësäure. Anethol geht in Anisaldehyd und in Anissäure über. Bei diesen Versuchen wurden die gebildeten Aldehyde durch Schütteln mit Bisulfit abgeschieden.

1) In einer Wasserstoffatmosphäre.

2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1897, S. 398.

Schliesslich wurde auch Lanolin in der Kälte mit Alkali verseift und der unverseifte Theil mit Bisulfit geprüft. In der That bildeten sich auch hier Bisulfitverbindungen in kleiner Menge — das ursprüngliche Lanolin ergab solche nicht — die isolirt und zersetzt wurden. Aus ihnen konnten feste, krystallisirbare Verbindungen abgeschieden werden, die wegen Substanzmangel nicht weiter untersucht wurden. Immerhin glaubt Henriques vollkommen sicher nachgewiesen zu haben, dass sich auch aus dem Lanolin aldehydartige Körper bilden, so dass der Eingriff des Alkalis in die vorhandenen ungesättigten Verbindungen ebenso verläuft, wie das für Anethol und Zimmtalkohol nachgewiesen werden konnte.

W. Herbig[1]) hat das Gewicht dieser Beweisgründe wiederum zu entkräften versucht. Das ist ihm jedoch in Beziehung auf den eben angeführten Versuch mit Lanolin meiner Meinung nach bisher nicht gelungen. Licht in die ganze Streitfrage wird wohl erst dann kommen, wenn man die einzelnen Bestandtheile des Wollfettes in ihrem Verhalten bei der kalten Verseifung und bei der Druckverseifung studirt haben wird. Es ist daher mit Dank zu begrüssen, dass L. Darmstädter und J. Lifschütz[2]) an die Aufgabe herangetreten sind, das Wollfett in seine näheren Bestandtheile zu zerlegen. Bisher wurden bei diesen Arbeiten folgende Resultate gewonnen.

Unterwirft man das Wollfett der fractionirten Verseifung, so findet man in der vom unverseift zurückgebliebenen Antheil abgezogenen alkalischen Flüssigkeit das Lakton $C_{30}H_{58}O_3$ der gleich zu erwähnenden Lanocerinsäure, ferner einen alkohol- oder laktonähnlichen Körper $C_{11}H_{22}O$, sowie Carnaubasäure, Myristinsäure und die Fettsäuren der Seifen, die zum Waschen der Wolle gedient hatten.

Extrahirt man den bei dieser fractionirten Verseifung zurückgebliebenen Antheil mit Amylalkohol, so geht das Wollwachs in Lösung. Dasselbe wurde durch Kochen mit alkoholischem $^1/_2$ normalem bis normalem Kali auf dem Wasserbade verseift. Nach Beendigung der Reaction wurde das Product mit Petroläther, der die abgeschiedenen Alkohole aufnehmen sollte, ausgeschüttelt. Von Säuren fanden sich in

---

[1]) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **4**, 257 (1898).

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch **28**, 3133 (1895); **29**, 618, 1474, 2890 (1896); **31**, 97, 1122 (1898).

der Seifenlösung als Hauptbestandtheile die beiden bisher unbekannten Lanocerinsäure $C_{30}H_{60}O_4$ und Lanopalminsäure $C_{16}H_{32}O_3$ und daneben Myristinsäure, Carnaubasäure, geringe Mengen Cerotinsäure, ferner eine ölige, nicht näher untersuchte Säure, sowie eine der Capronsäure ähnliche, gleichfalls noch in Untersuchung befindliche. — Im Petrolätherauszuge fanden sich von Alkoholen: Cholesterin (etwa 5 % des Wollwachses ausmachend), Cerylalkohol $C_{27}H_{56}O$, ein neuer, schwer oxydirbarer, gesättigter, vielleicht mit Cerylalkohol isomerer Alkohol vom Schmelzpunkt 69—70° C., ferner ein ungesättigter Alkohol, sowie Carnaubylalkohol. 100 Theile Wollwachs liefern bei der Verseifung 33 Theile Roh-Alkohole, 41,6 Theile rohes lanocerinsaures Kalium und 36,2 Theile Salze der anderen Säuren (als Kalksalze gewogen), hauptsächlich der Lanopalminsäure.

Nachdem das Wollwachs mit Amylalkohol entfernt war, blieb das bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssige Weichfett zurück, welches die charakteristische Hauptgruppe des Wollfettes bildet und 85—90 % desselben ausmacht. Es wurde durch 3stündiges Kochen mit alkoholischem Normalkali auf dem Wasserbade verseift. Die Trennung der Alkohole von den Seifen wurde mit Petroläther bewerkstelligt. Die Säuren machen 40—45 %, die Alkohole 55—60 % des Weichfettes aus. Die Säuren des Weichfettes enthalten weder Lanocerinsäure, noch Lanopalminsäure; dagegen findet sich ein hoher Gehalt an der vorhin erwähnten öligen Säure (circa 40 % des sauren Theils), sowie erhebliche Mengen Myristin- und Carnaubasäure.

100 Theile der Alkoholmasse geben

50—54	Theile	Alkohol 2 c,
11	«	sogenanntes Isocholesterin,
3—4	«	Alkohol 2 a,
6—7	«	« 2 b,
24—30	«	Nichtcholesterine.

Der Alkohol 2 c ist eine Substanz, welche dem Cholesterin sehr nahe steht und sehr leicht in dasselbe übergeht. Vielleicht ist es ein »Wasserderivat« des Cholesterins. Reines Cholesterin geht, mit doppelt normaler Kalilauge am Rückflusskühler 8 Stunden gekocht, theilweise in den Alkohol 2 c über. Lässt man dagegen 1—$1^1/_2$ fach-normales alkoholisches Kali auf reines Cholesterin 3 Stunden im geschlossenen Rohr bei 112—115° einwirken, so ist die Reaction eine viel intensivere

und man erhält neben unverändertem Cholesterin eine dunkelbraune, theerige Masse, welche die Reactionen des Alkohols 2c nicht zeigt.

Das »sogenannte Isocholesterin« stimmt in den meisten seiner Eigenschaften, in den Reactionen und im Schmelzpunkt mit dem von E. Schulze[1]) beschriebenen Isocholesterin überein, unterscheidet sich aber von ihm durch seine Krystallform, Löslichkeit und Zusammensetzung. Die letztere entspricht der Formel $(C_{26} H_{45} O)_2 O$.

Die Alkohole 2b und 2a sind noch nicht näher untersucht, ebenso wenig die Nichtcholesterine. Unter letzteren finden sich Cerylalkohol und Carnaubylalkohol.

J. Lewkowitsch[2]) beschäftigte sich gleichfalls mit der Ermittelung der Zusammensetzung des Wollwachses. Der Verfasser versteht unter Wollwachs den neutralen Antheil des Wollfettes[3]). Er hat sein Präparat durch Schmelzen entwässert, hat es in Alkohol gelöst und mit Natriumalkoholat am Rückflusskühler verseift. Die Seifenlösung wurde in Wasser gegossen und mit Aether ausgeschüttelt. Die Aetherlösung enthielt die Alkohole; die Seifenlösung schied einen Theil der Seifen unlöslich aus. Aus der löslichen und aus der unlöslichen Seife wurden die Fettsäuren mit Mineralsäure abgeschieden. Es ergab sich folgende Zusammensetzung:

Alkohole (Unverseifbares)	51,84 %
Fettsäuren der löslichen Seifen . .	25,5 «
Fettsäuren der unlöslichen Seifen .	26 «

Die Alkohole zeigten folgende Eigenschaften:

Schmelzpunkt	46—48° C.
Jodzahl	26,35.
Gewichtszunahme beim Kochen mit Essigsäureanhydrid	8,26 %
Acetylverseifungszahl	153,23.

---

1) Journal für prakt. Chemie [N. F.] 7, 168 (1873).

2) Journ. of the soc. of chem. industry 15, No. 1 (1896).

3) Wollfett enthält im Gegensatz zu Wollwachs noch Kalisalze von Fettsäuren, die aus dem Vliess stammen, sowie die Fettsäuren, welche aus der für die Wollwäsche benutzten Seife herrühren. — Der Name Wollwachs wird hier in anderem Sinne gebraucht als von Darmstädter und Lifschütz.

Die Alkohole wurden beim Erhitzen mit Natronkalk auf 250° nur wenig verändert[1]).

Für die Säuren wurde gefunden:

	Roh-Säuren der	
	leicht löslichen Seifen	schwer löslichen Seifen
Jodzahl	10,1	3,9
Säurezahl . . .	168,92	86,16
Verseifungszahl .	192,89	135,86
Esterzahl . . .	25,9	49,70

Der Umstand, dass die isolirten »Fettsäuren« Esterzahlen besitzen, beweist, dass ihnen Laktone beigemengt sind. Die letzteren wurden isolirt, indem der Verfasser die rohen Fettsäuren sorgfältig mit wässriger Kalilauge neutralisirte und die Seifenlösung mit Petroläther ausschüttelte. Die Laktone gingen hierbei in das Ausschüttelungsmittel. Aus den ausgeschüttelten Seifenlösungen wurden die wahren Fettsäuren in üblicher Weise isolirt. Es ergab sich:

	Leicht lösliche Seifen		Schwer lösliche Seifen[2])	
	Fettsäuren	Laktone	Fettsäuren	Laktone
Schmelzpunkt . . .	—	—	65—66° C.	—
Jodzahl	—	2,4	4,85	8,69
Säurezahl	194	1,5	131,38	—
Verseifungszahl . .	193	174,63	141,8	115,0

Die Laktonbindung wird beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren theilweise gespalten.

Ich füge an dieser Stelle noch die directen Analysenergebnisse von Wollfetten und Wollfettpräparaten ein, die Herbig und v. Cochenhausen in ihren besprochenen Arbeiten mitgetheilt haben:

---

[1]) Noch weniger wurde reines Cholesterin beim zweistündigen Erhitzen mit Natronkalk auf 280° angegriffen. Aus der Reactionsmasse konnten 93% des angewendeten Cholesterins zurückgewonnen werden. Der Verfasser weist an anderer Stelle [Jahrbuch der Chemie **6**, 377 (1897)] darauf hin, dass dieser Versuch zu Ungunsten von Henriques Auffassung der Einwirkung des alkoholischen Alkalis auf Wollfett spricht. Dazu ist jedoch zu bemerken, dass Wollfett noch andere Alkohole als Cholesterin enthält.

[2]) Trennung nicht vollständig gelungen.

	Asche	Asche berechnet auf ölsaures Kali.	Säurezahl	Verseifungszahl		Unverseifbares (Acetonextract)		Analytiker.
	%	%		am Rückflusskühler	Unter Druck	Nach der Verseifung am Rückflusskühler %	Nach der Druckverseifung %	
Wollfett[1].								
Aus Rohwolle von Neuseeland .	1,06	4,9	14,29	107,60	110,6	46,30	43,82	W. Herbig.
Aus australischer Wolle . . .	0,91	4,24	15,53	103,03	113,01	—	—	W. Herbig.
Aus südamerikanischer Wolle .	1,88	9,25	13,22	90,30	98,82	48,41	43,49	W. Herbig.
Aus russischer Schweisswolle	5,27	24,4	13,84	77,97	95,01	37,20	38,50	W. Herbig.
Lanolin des Handels.								
Adeps lanae I	—	—	0,67	83,57	—	61,17	—	E. v. Cochenhausen.
Adeps lanae II	—	—	0,88	81,70	82,93	61,72	—	E. v. Cochenhausen.
Lanolinum anhydricum. . . .	—	—	1,81	81,62	89,97	61,06	—	E. v. Cochenhausen.
Selbst bereitetes Lanolin[2].								
Erste Fraction	—	—	1,96	88,29	92,47	58,25	—	E. v. Cochenhausen.
Zweite Fraction	—	—	3,74	102,01	—	46,81	—	E. v. Cochenhausen.
Dritte Fraction	—	—	10,32	113,09	120,82	36,93	—	E. v. Cochenhausen.

[1]) Dargestellt aus roher Wolle durch Extraction mit wasserfreiem Aether. Die in das Aetherextract eingehenden, aus der Rohwolle stammenden Seifen sind in dem Präparat mit enthalten.

[2]) Dargestellt nach D. R. P. No. 38444 durch Fällen von Wollwaschwasser mit Chlorcalciumlösung und Extrahiren des Niederschlages mit Aceton. Die Acetonlösung wurde in drei Fractionen getheilt, die erste enthielt die am leichtesten, die dritte die am schwersten löslichen Antheile. Fraction I betrug 70% der gewonnenen Fettmenge, war schwach gelblich und besass die Consistenz von Lanolin; Fraction II betrug 20% und war dunkler, consistenter und klebender als I; Fraction III betrug 10% und war bei gewöhnlicher Temperatur hart und fest wie Bienenwachs.

Die Alkohole wurden beim Erhitzen mit Natronkalk auf 250° nur wenig verändert[1].

Für die Säuren wurde gefunden:

	Roh-Säuren der	
	leicht löslichen Seifen	schwer löslichen Seifen
Jodzahl	10,1	3,9
Säurezahl . . .	168,92	86,16
Verseifungszahl .	192,89	135,86
Esterzahl . . .	25,9	49,70

Der Umstand, dass die isolirten »Fettsäuren« Esterzahlen besitzen, beweist, dass ihnen Laktone beigemengt sind. Die letzteren wurden isolirt, indem der Verfasser die rohen Fettsäuren sorgfältig mit wässriger Kalilauge neutralisirte und die Seifenlösung mit Petroläther ausschüttelte. Die Laktone gingen hierbei in das Ausschüttelungsmittel. Aus den ausgeschüttelten Seifenlösungen wurden die wahren Fettsäuren in üblicher Weise isolirt. Es ergab sich:

	Leicht lösliche Seifen		Schwer lösliche Seifen[2]	
	Fettsäuren	Laktone	Fettsäuren	Laktone
Schmelzpunkt . . .	—	—	65—66° C.	—
Jodzahl	—	2,4	4,85	8,69
Säurezahl	194	1,5	131,38	—
Verseifungszahl . .	193	174,63	141,8	115,0

Die Laktonbindung wird beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren theilweise gespalten.

Ich füge an dieser Stelle noch die directen Analysenergebnisse von Wollfetten und Wollfettpräparaten ein, die Herbig und v. Cochenhausen in ihren besprochenen Arbeiten mitgetheilt haben:

[1]) Noch weniger wurde reines Cholesterin beim zweistündigen Erhitzen mit Natronkalk auf 280° angegriffen. Aus der Reactionsmasse konnten 93% des angewendeten Cholesterins zurückgewonnen werden. Der Verfasser weist an anderer Stelle [Jahrbuch der Chemie 6, 377 (1897)] darauf hin, dass dieser Versuch zu Ungunsten von Henriques Auffassung der Einwirkung des alkoholischen Alkalis auf Wollfett spricht. Dazu ist jedoch zu bemerken, dass Wollfett noch andere Alkohole als Cholesterin enthält.

[2]) Trennung nicht vollständig gelungen.

	Asche	Asche berechnet auf ölsaures Kali.	Säurezahl	Verseifungszahl		Unverseifbares (Acetonextract)		Analytiker.
	%	%		am Rückflusskühler	Unter Druck	Nach der Verseifung am Rückflusskühler %	Nach der Druckverseifung %	
Wollfett[1].								
Aus Rohwolle von Neuseeland .	1,06	4,9	14,29	107,60	110,6	46,30	43,82	W. Herbig.
Aus australischer Wolle . . .	0,91	4,24	15,53	103,03	113,01	—	—	W. Herbig.
Aus südamerikanischer Wolle .	1,88	9,25	13,22	90,30	98,82	48,41	43,49	W. Herbig.
Aus russischer Schweisswolle	5,27	24,4	13,84	77,97	95,01	37,20	38,50	W. Herbig.
Lanolin des Handels.								
Adeps lanae I	—	—	0,67	83,57	—	61,17	—	E. v. Cochenhausen.
Adeps lanae II	—	—	0,88	81,70	82,93	61,72	—	E. v. Cochenhausen.
Lanolinum anhydricum. . . .	—	—	1,81	81,62	89,97	61,06	—	E. v. Cochenhausen.
Selbst bereitetes Lanolin[2].								
Erste Fraction	—	—	1,96	88,29	92,47	58,25	—	E. v. Cochenhausen.
Zweite Fraction	—	—	3,74	102,01	—	46,81	—	E. v. Cochenhausen.
Dritte Fraction	—	—	10,32	113,09	120,82	36,93	—	E. v. Cochenhausen.

[1]) Dargestellt aus roher Wolle durch Extraction mit wasserfreiem Aether. Die in das Aetherextract eingehenden, aus der Rohwolle stammenden Seifen sind in dem Präparat mit enthalten.

[2]) Dargestellt nach D. R. P. No. 38444 durch Fällen von Wollwaschwasser mit Chlorcalciumlösung und Extrahiren des Niederschlages mit Aceton. Die Acetonlösung wurde in drei Fractionen getheilt, die erste enthielt die am leichtesten, die dritte die am schwersten löslichen Antheile. Fraction I betrug 70% der gewonnenen Fettmenge, war schwach gelblich und besass die Consistenz von Lanolin; Fraction II betrug 20% und war dunkler, consistenter und klebender als I; Fraction III betrug 10% und war bei gewöhnlicher Temperatur hart und fest wie Bienenwachs.

F. Ulzer und H. Seidel[1]) gelangten mit dem Verfahren der Druckverseifung bei Wollfett nicht zu Resultaten, welche für analytische Zwecke hinreichende Uebereinstimmung zeigten. Die Verfasser haben daher versucht, anstatt die Verseifungszahl zu bestimmen, bei der Analyse des Wollfettes so vorzugehen, wie es R. Benedikt und K. Mangold[2]) bei der Ermittelung der «Gesammtsäurezahl» im Bienenwachs thun.

20 *g* Kalihydrat werden in einer halbkugeligen Porzellanschale von 350—500 *cc* Inhalt in 20 *cc* Wasser gelöst und die Lösung zum Sieden erhitzt. In dieselbe werden 20 *g* des bei Wasserbadtemperatur geschmolzenen Wollfettes eingerührt. Hierauf wird etwa eine Minute unter sehr gutem Umrühren gekocht und dann die Schale auf dem Wasserbade unter fortgesetztem Rühren bis zum Entstehen eines dicken gleichmässigen Seifenbreies weiter erhitzt. Schliesslich stellt man, um die Verseifung vollständig zu machen, die Schale noch 2 Stunden in den Dampftrockenschrank. Die so erhaltene Seife wird durch anhaltendes Kochen (unter Ersatz des verdampfenden Wassers) in circa 250 *cc* Wasser gelöst. Diese Lösung zersetzt man durch Zusatz von 40 *cc* vorher etwas mit Wasser verdünnter Salzsäure. Die Fettsäuren und die Alkohole des Wollfettes scheiden sich als zusammenhängende Schicht ab, die wiederholt mit Wasser ausgekocht und schliesslich im Dampftrockenschrank getrocknet wird. Die in üblicher Weise bestimmte Säurezahl dieser Ausscheidung, welche die Verfasser als »aufgeschlossenes Wollfett« bezeichnen, ist die Gesammtsäurezahl des Wollfettes.

Die Verfasser fanden bei zwei verschiedenen Proben Wollfett diese Gesammtsäurezahl zu 101,0 beziehungsweise 96,7. Dieselben Proben gaben die Reichert-Meissl'sche Zahl 6,7 beziehungsweise 9,9.

W. Fahrion[3]) erhielt keine übereinstimmenden Werthe für die Gesammtsäurezahl einer und derselben Probe Wollfett. Die Gewinnung des »aufgeschlossenen Wollfettes« nahm er bei diesen Versuchen in anderer Weise vor als die oben erwähnten Autoren.

---

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1896, S. 349.

2) Chemiker-Zeitung 15, 474 (1891).

3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1898, S. 271.

W. Herbig[1]) versuchte auch die Hübl'sche Jodzahl für die Analyse des Wollfettes zu verwerthen und bestimmte das Jodabsorptionsvermögen der in einzelne Fractionen zerlegten Fettsäuren und Alkohole des Wollfettes. Es ergab sich hierbei, dass die Fettsäuren in der Hauptsache gesättigte Verbindungen darstellen, die Alkohole ungesättigte. Südamerikanisches Wollfett besass die Jodzahl 23,5; constante Werthe wurden erst bei 24stündiger Einwirkung erhalten und bei Anwendung eines Jodüberschusses, der 400 % der absorbirten Menge betrug. Auch reines Cholesterin[2]) lieferte nur bei grossem Jodüberschuss oder bei sehr langer Einwirkungsdauer die seiner chemischen Formel entsprechende Jodzahl, unter anderen Bedingungen jedoch erheblich zu niedrige Werthe.

Ich kehre nunmehr zur Besprechung der Methoden zurück, die zur Bestimmung der Verseifungszahl dienen. Die oben beschriebene Methode von Henriques wurde von K. Dieterich[3]) an vielen Fetten und Oelen nachgeprüft. Hierbei ergab sich vollständige Uebereinstimmung zwischen den Werthen der kalten und heissen Verseifung bei Schweineschmalz, Presstalg, Hammeltalg, gewöhnlichem Baumöl, Leberthran, roher Oelsäure und roher Stearinsäure. Nicht vollständige Uebereinstimmung, wenn auch verhältnissmässig geringe Unterschiede, fand Dieterich bei Cacaobutter, Muskatbutter, Olivenöl (Bari) und Ricinusöl. Ganz unverseifbar auf kaltem Wege ist Harzöl.

Auch W. Herbig[4]) ist gelegentlich einer neueren Untersuchungsreihe zu einer günstigen Beurtheilung des Verfahrens von Henriques gelangt. Er hat Substanzen untersucht, die für schwer verseifbar gelten, und zwar synthetischen Palmitinsäurecholesterinester und Cerotinsäurecholesterinester, sowie Cerotinsäurecerylester, den er aus chinesischem

---

[1]) Dingler's polyt. Journal **302**, 17 (1896).

[2]) Vergl. diese Zeitschrift **31**, 720 (1892).

[3]) Helfenberger Annalen 1897, S. 124.

[4]) Zeitschrift f. öffentl. Chemie **4**, 227 u. 257 (1898).

Insectenwachs[1]) rein darstellte. Diese Verbindungen ergaben bei der kalten Verseifung sämmtlich den theoretischen Werth für die Verseifungszahl, während die Verseifung am Rückflusskühler wegen der Schwerlöslichkeit der Ester in alkoholischer Lauge bei einstündiger Einwirkung zu niedrige Werthe lieferte. Der Verfasser machte dagegen die Beobachtung, dass die Verseifung bei den hochmolecularen Estern sehr schnell verläuft, wenn man 1—2 *g* derselben in petrolätherischer Lösung 6 Minuten lang mit 25 *cc* $^1/_2$ normaler alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Diese modificirte Arbeitsweise wünscht Herbig geradezu als Normal-Verfahren zur Bestimmung von Verseifungszahlen eingeführt zu sehen. Der Verfasser

---

1) Ich stelle hier einige Daten zusammen, die in den oben besprochenen Abhandlungen gelegentlich über das chinesische Insecten-Wachs mitgetheilt sind.

Schmelzpunkt: 81° von Cochenhausen; 81,5 bis 83° Henriques.
Verseifungszahl: 78,09 von Cochenhausen; 84,75 Herbig; 82,4 und 93,0 Henriques.

Das chinesische Insecten-Wachs ist leicht löslich in Chloroform, in Tetrachlorkohlenstoff und in Petroleumbenzin vom Siedepunkt 115—135°. Sein Hauptbestandtheil ist Cerotinsäurecerylester. Henriques erhielt denselben durch wiederholtes Umkrystallisiren des Wachses aus Petroleumbenzin chemisch rein und stellte die bisher controverse Formel zu $C_{25}H_{51}.COO(C_{26}H_{53})$ fest. Derselben entspricht eine Verseifungszahl von 78,7. Das chinesische Wachs enthält noch einen anderen Bestandtheil, den Herbig in einer Menge von 8% durch Extrahiren mit Aethyläther daraus gewann. Derselbe schmilzt bei 60° C. und hat eine Verseifungszahl von circa 180.

Abweichend von dem Material dieser Proben scheint jenes gewesen zu sein, welches G. Buchner, Zeitschrift f. öffentl. Chemie 3, 570 (1897), mit folgenden Resultaten untersuchte:

	„Indisches Wachs“ a	„Indisches Wachs“ b	„Chinesisches Wachs“ (9 Proben)
Schmelzpunkt	65°	66°	62—66°
Säurezahl	6,10	6,01	5,33—9,74
Esterzahl	77,20	76,11	83,82—111,45
Verseifungszahl	83,30	82,12	90,20—120,17
Verhältnisszahl	12,1	12,6	11,06—17,9
Jodzahl	10	10	—

gelangt zu dem Schluss, dass es dieser Verseifungsmethode gegenüber »schwer verseifbarer Körper überhaupt nicht gibt«, nur die Wollfettproducte möchte er bis auf Weiteres als Ausnahme hiervon betrachtet wissen.

Bei der Ausführung der bisher üblichen warmen Verseifung sind einige Vorsichtsmassregeln zu beachten. Nach R. Henriques[1]) darf die angewandte alkoholische Verseifungslauge hierbei nicht stärker sein als $^1/_2$ normal, weil bei höherer Concentration in der Siedehitze der Alkohol oxydirt wird und dann merkliche Alkalimengen bindet. Man muss aus diesem Grunde auch die Kolben, in welchen die Verseifung vorgenommen wird. immer mit einem Rückflusskühler verbinden, um jede nachtheilige Concentration der Lauge durch Alkoholverdampfung zu vermeiden, und darf sie nicht, wie vielfach üblich, nur lose mit einem Trichter bedecken.

R. Hefelmann und P. Mann[2]) warnen vor der Anwendung von Kolben aus gewöhnlichem Gerätheglas zur Ausführung der warmen Verseifung, weil dieselben von dem alkoholischen Kali merklich angegriffen werden und so Veranlassung zu Analysendifferenzen geben. Ein blinder Versuch schützt vor dieser Fehlerquelle nicht, weil bei diesem während der ganzen Siededauer 2,8 procentige Kalilauge, beim eigentlichen Versuch bei Einwage von 1,5 *g* Fett sehr bald nur mehr die Hälfte des Kalis in freiem Zustande vorhanden ist und auf das Glas einwirkt. Die Verfasser empfehlen die Benutzung von Kolben aus Gerätheglas 100 von Schott und Genossen in Jena.

R. Henriques[3]), R. Hefelmann[4]) und W. Herbig[5]) veröffentlichen eingehende Vorschriften über die Bestimmung der Verseifungszahl. Sie empfehlen jeder die seinige zur Vereinbarung als einheitliches Untersuchungsverfahren. Diese Vorschläge berücksichtigen hauptsächlich die im vorliegenden Referat bereits auseinander gesetzten Gesichtspunkte; von ihrer Wiedergabe im Einzelnen sehe ich daher ab.

Das Princip der kalten Verseifung sucht R. Henriques[6]) auch auf andere analytische Bestimmungsmethoden auszudehnen, insbesondere

---

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1895, S. 722.
2) Pharmaceutische Centralhalle **36**, 231 (1895).
3) Zeitschrift f. öffentl Chemie **3**, 236 (1897).
4) Zeitschrift f. öffentl. Chemie **3**, 241 (1897).
5) Zeitschrift f. öffentl. Chemie **4**, 267 (1898).
6) Zeitschrift f. angew. Chemie 1895, S. 724.

auf die Bestimmung der Reichert-Meissl'schen Zahl. Wie bekannt, tritt hier bei der Verseifung des Butterfettes mit alkoholischem Kali in der Wärme der Fehler auf, dass kleine Theile der flüchtigen Fettsäuren leicht in ihre Aethylester übergehen und sich der Bestimmung entziehen. Das lässt sich vermeiden, wenn man die Verseifung in Petrolätherlösung durch längeres Stehenlassen mit alkoholischem Natron in der Kälte vornimmt. Man erhält aus einer so bereiteten Seife einen um einige Zehntel höheren Werth für die Reichert-Meissl'sche Zahl.

H. Bremer[1]) hat die Bestimmung der Koettstorfer'schen Verseifungszahl und der Reichert-Meissl'schen Zahl zu einer Operation vereinigt[2]). Er verfolgt bei seiner Vorschrift die Absicht, die bekannten Fehlerquellen des Reichert'schen Verfahrens in noch vollkommenerer Weise zu beseitigen, als das durch R. Sendtner's Methode[3]) geschieht. Er will insbesondere die Kohlensäureabsorption während des Verseifens, sowie die zersetzenden Wirkungen des Laugenüberschusses auf den Alkohol und die Fettsubstanzen, vermeiden lehren.

Genau 5 *g* des geschmolzenen, klar filtrirten und gut durchmischten wasserfreien Fettes werden in einem Schott'schen Kolben von circa 300 *cc* Inhalt gewogen. Man misst dann genau 10 *cc* der Verseifungslauge[4]) hinzu, deren Gehalt man zuvor titrimetrisch festgestellt hat. Der Kolben wird hierauf mit einem 1 *m* langen, ziemlich weiten Kühlrohr versehen, welches oben durch ein Bunsen'sches Ventil geschlossen ist, und auf das siedende Wasserbad gebracht. Sobald die ersten Tropfen aus dem Kühlrohr zurückzufliessen beginnen, schwenkt man den Kolben über dem Wasserbade so lange kräftig um, bis eine homogene Lösung entstanden ist. Dann setzt man den Kolben noch mindestens 5, höchstens 10 Minuten lang auf das Wasserbad, schwenkt während dieser Zeit noch einige Male gelinde um und hebt dann den Kolben vom Wasserbade. Nachdem der Kolbeninhalt so weit erkaltet ist, dass kein Alkohol

1) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **2**, 424 (1895).

2) Vergl. auch diese Zeitschrift **31**, 106 (1892).

3) Ber. über die 7. Vers. bayer. Chemiker in Speyer, S. 92; diese Zeitschrift **28**, 725 (1889).

4) Dargestellt, indem 20 Theile möglichst blanke Kalistangen in circa 60 Theilen absolutem Alkohol durch anhaltendes Schütteln in verschlossener Flasche gelöst werden. Man lässt absetzen, giesst ab, bestimmt den Gehalt dieser Lösung und verdünnt dieselbe mit Wasser und Alkohol auf eine Stärke von circa 1.3 g KOH in 10 cc und einen Alkoholgehalt von circa 70%.

mehr in das Kühlrohr destillirt, lässt man durch das Bunsenventil Luft eintreten, nimmt das Kühlrohr ab und titrirt sofort nach Zusatz von 3 Tropfen Phenolphtaleïn mit alkoholischer Normalschwefelsäure[1]) bis zur rothgelben Farbe. Dann setzt man noch 0,5 *cc* Phenolphtaleïnlösung zu und titrirt mit einigen Tropfen scharf bis zur rein gelben Farbe. So ermittelt man die Verseifungszahl.

Zu dem Kolbeninhalte werden alsdann circa 10 Tropfen Verseifungslauge hinzugegeben, worauf man den Alkohol auf dem Wasserbade durch Schütteln des Kolbens und schliesslich durch Einblasen von Luft vollständig verjagt. Die trockene Seife wird in 100 *cc* kohlensäurefreiem Wasser unter Erwärmen gelöst. Dann wird auf etwa 50° abgekühlt und — nach Zusatz einiger Bimssteinstückchen — mit 40 *cc* verdünnter Schwefelsäure (1 : 10 Vol.) versetzt. Der Kolben wird auf ein doppeltes Drahtnetz gestellt und sofort mit einem Kühler von genügender Länge verbunden, worauf man 110 *cc* abdestillirt. Abpipettirte 100 *cc* des filtrirten Destillats werden mit $^1/_{10}$ Normallauge und Phenolphtaleïn titrirt, die verbrauchte Menge mit 1,1 multiplicirt und hiervon die in einem blinden Versuch gefundene Menge abgezogen. Für den blinden Versuch werden 10 *cc* Verseifungslauge mit so viel verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) versetzt, dass ungefähr eine gleiche Menge Kali wie bei der Fettverseifung ungebunden bleibt; sonst wird wie bei dem Hauptversuch verfahren.

---

2. Auf Pharmacie bezügliche Methoden.

Von

H. Mühe.

Ueber einen neuen Körper aus dem Gambir-Catechu und eine Reaction desselben berichtet K. Dieterich[2]).

Im Handel befinden sich unter dem Namen Catechu zwei Extracte, die zwar verwandt sind, aber nicht von derselben Pflanze stammen. Man unterscheidet das eigentliche Catechu (Pegu-Catechu), welches durch Auskochen des Splintholzes von Acacia Catechu gewonnen wird und das Gambir-Catechu (schlechthin Gambir genannt), welches das aus den Blättern und jungen Zweigen von Uncaria Gambir erhaltene Extract darstellt.

[1]) Dargestellt durch Mischen von verdünnter Schwefelsäure mit 75procentigem Alkohol. Nimmt man stärkeren Alkohol, so ändert die Säure ihren Titer sehr rasch in Folge von Esterbildung.

[2]) Helfenberger Annalen 1896, S. 131.

Gelegentlich des Versuches auf dem Wege der kalten Verseifung mittelst wässeriger und alkoholischer Kalilauge unter Mitwirkung von Petrolbenzin die Verseifungszahl des Gambir-Catechus festzustellen, beobachtete der Verfasser, dass das Gambir-Catechu an das oben schwimmende Benzin einen Körper abgab, welcher in dieser Lösung im auffallenden Lichte eine prachtvolle, sehr intensive und mit der Zeit der Einwirkungsdauer der Lauge bis zu einem gewissen Punkte zunehmende grüne Fluorescenz zeigte. Diese Farbenerscheinung tritt nicht ohne Alkali ein; der in das Benzin übergehende Körper muss demnach erst durch das Alkali frei gemacht werden. Der Verfasser konnte die besprochene Reaction nur mit dem Gambir-Catechu erhalten, während sich aus dem Pegu-Catechu nicht eine Spur des die Fluorescenz bedingenden Körpers durch Alkali abscheiden liess, so dass diese Reaction ein charakteristisches Unterscheidungsmerkmal beider Catechu-Sorten abgibt.

Um diesen in Lösung fluorescirenden Körper des Gambir-Catechus darzustellen, behandelte Dieterich das Gambir zunächst mit Benzin; hierbei konnte indess kein fluorescirender Körper erhalten werden; die Fluorescenz trat jedoch sofort auf, als dem Gemisch von Extract und Benzin Kali-, Natronlauge oder Ammoniak zugesetzt wurden. Durch wiederholtes Ausschütteln des Reactionsgemisches mit Benzin wurde dem Gambir-Catechu der fragliche Körper leicht und rasch entzogen. Die intensiv fluorescirende Benzinlösung hinterliess beim vorsichtigen Verdunsten bis zur Trockne eine harzige Masse, die bald hart und spröde wurde, amorph blieb und sich als stickstofffrei erwies. Der Körper ist auch löslich in Alkohol, Chloroform, Aether und Petroläther, wobei dieselben Fluorescenzerscheinungen auftreten; am intensivsten fluorescirte die alkoholische Lösung. In Wasser ist der Körper unlöslich; er verbrennt leicht und verbreitet dabei einen starken Geruch nach verbranntem Kautschuk.

Dieterich hat in drei Sorten Gambir-Catechu den fraglichen Körper durch Fluorescenzerscheinungen nachweisen können, während Pegu-Catechusorten niemals diese charakteristische Reaction gaben; weiterhin wurden noch eine grosse Anzahl von Balsamen, Harzen, Gummiharzen, Extracten u. s. w. auf diese Reaction geprüft, doch hat der Verfasser einen fluorescirenden Körper wie beim Gambir-Catechu nicht beobachten können.

Weitere Unterschiede zwischen beiden Catechusorten sind folgende:

Kocht man Gambir in alkoholischer Lösung mit starker Salzsäure [1], so färbt sich die hellrothe Lösung nach zehn Minuten im Dampfbade blutroth. Pegu-Catechulösung hat schon eine rothe Farbe, die nach dem Kochen mit Salzsäure und Zusatz von Wasser fast verschwindet, was bei Gambir nicht der Fall ist.

Gambir wird in verdünnter alkoholischer Lösung mit wenig Eisenchlorid eben so grün wie Pegu-Catechu; letzteres wird aber fast gleichzeitig missfarbig und braun und gibt einen Niederschlag, welcher dunkelbraun aussieht und mit Alkalien violett wird. Die grüne Farbe beim Gambir, wie sie Eisenchlorid hervorruft, bleibt viel länger bestehen, ist auch weit heller und intensiver als diejenige des Pegu-Catechus.

Eisenoxydulsalze färben die Lösung von Gambir grün, die des Pegu-Catechus grau und erzeugen einen missfarbigen Ton.

Alkoholische Kalilauge bringt in der verdünnten weingeistigen Lösung des Pegu-Catechus sofort eine violette Fällung hervor, während bei einer Lösung von Gambir unter denselben Umständen nur eine gelbweisse Fällung eintritt. Kocht man beide alkalische Flüssigkeiten neben einander im Dampfbade, so scheidet sich beim Pegu-Catechu sofort ein schwarzer Harzniederschlag aus, während die überstehende Schicht blutroth gefärbt ist, Gambir zeigt ein ganz anderes Verhalten, indem die Flüssigkeit beim Kochen nicht klar wird, sondern trübe, jedoch hellfarbig bleibt.

Das deutsche Arzneibuch lässt unter dem Namen Catechu sowohl das Extract von Acacia Catechu, als auch dasjenige von Uncaria Gambir anwenden, wodurch die an und für sich schon leicht vorkommende Verwechselung beider Catechu-Sorten begünstigt wird. Der Aschengehalt beider Sorten wird auf höchstens 6 % festgesetzt. Nach den Erfahrungen Dieterichs darf ein gutes, für pharmaceutische Zwecke brauchbares Gambir nicht über 5 % Asche, ein Pegu-Catechu nicht über 4 % Asche liefern.

K. Dieterich schlägt auf Grund seiner Versuche vor, der Vorschrift zur Prüfung der Identität und Tauglichkeit des Catechus folgende Fassung, an Stelle der jetzigen des deutschen Arzneibuches, zu geben:

Catechu.

Das sowohl aus den Blättern von Uncaria Gambir gewonnene und Gambir (Catechu citrinum) genannte Extract, als auch das aus dem

---

[1] Etwa 10 Tropfen auf 10 *cc* einer zweiprocentigen Lösung.

Splintholz der Acacia Catechu gewonnene und Pegu-Catechu (Catechu fuscum) genannte Extract.

Gambir-Catechu stellt erdige weissliche Massen dar, die mit Glycerin angerieben bei 200maliger Vergrösserung krystallinisch erscheinen. Der Geschmack ist bitterlich, zuletzt süsslich. Eisenchlorid ruft in der verdünnten weingeistigen Lösung eine grüne Färbung hervor, die nicht sofort in Braun übergeht.

Versetzt man 3 *g* Gambir mit 25 *cc* wässeriger Normal-Kalilauge. 100 *cc* Wasser und 50 *cc* Benzin (specifisches Gewicht 0,700) und schüttelt einige Male im Scheidetrichter um, so zeigt das Benzin nach Trennung beider Schichten im auffallenden Lichte eine mit der Einwirkungsdauer der Lauge zunehmende intensiv grüne Fluorescenz.

Die beim Kochen von 20 Theilen Gambir mit 200 Theilen Weingeist zurückbleibenden Pflanzentheile dürfen, bei 100^{0} getrocknet. nicht mehr als 3 Theile betragen.

100 Theile Gambir dürfen nicht mehr als 5 Theile Asche hinterlassen.

Pegu-Catechu stellt dunkelbraune Massen oder Blöcke von grossmuschligem Bruch dar, die mit Glycerin angerieben bei 200maliger Vergrösserung mehr oder weniger krystallinische Structur zeigen.

Eisenchlorid ruft in der verdünnten weingeistigen Lösung eine grüne Farbe hervor, die sofort in Braun übergeht. Der hierauf entstehende Niederschlag wird mit Alkalien blauviolett.

Pegu-Catechu zeigt in alkalischer Lösung keinesfalls die Fluorescenz des Gambirs.

Die pflanzlichen Rückstände, wie oben bestimmt, dürfen 3 Theile nicht überschreiten, die Asche von 100 Theilen Pegu-Catechu darf nicht mehr als 4 Theile betragen.

---

4. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

H. Bayerlein.

Zum Nachweis von freiem Ammoniak oder Ammonsalzen bei Vergiftungen schlägt Vitali[1]) eine Modification des gebräuchlichen Verfahrens vor.

---

[1]) Boll. chim. farm. 1897, S. 33; durch Pharm. Centralhalle **38**, 89.

Bei diesem pflegt man die Destillationstemperatur durch Zusatz von Alkohol herabzusetzen. Hierdurch wird jedoch nicht verhindert, dass kohlensaures Ammon oder Schwefelammonium mit überdestilliren.

Ferner kann Ammoniak durch Zersetzung von Harnstoff gebildet werden, der sich sowohl im Harn als auch im thierischen Organismus, namentlich im pathologisch veränderten, findet.

Um den von solchen Verhältnissen veranlassten Trugschlüssen zu begegnen, schlägt Vitali vor, die zerkleinerten Eingeweide und den Darminhalt aus einer tubulirten Retorte unter 100° in eine gut gekühlte Vorlage zu destilliren, bis das Uebergehende nicht mehr alkalisch reagirt. Bei dieser Temperatur zersetzen sich ausser kohlensaurem Ammon und Schwefelammonium keine Ammonsalze. Das Destillat versetzt man mit einem Ueberschuss von Chlorcalcium, um etwa übergegangenes kohlensaures Ammon zu zersetzen, und zur Entfernung von Schwefelammonium so lange mit frisch gefälltem Bleicarbonat, als eine Bräunung entsteht. Das dabei gebildete kohlensaure Ammon setzt sich wieder mit dem im Ueberschuss vorhandenen Chlorcalcium um unter Bildung von Chlorammonium und kohlensaurem Kalk.

Der Niederschlag von kohlensaurem Kalk und Schwefelblei wird abfiltrirt und das Filtrat nochmals bei einer Temperatur unter 100° destillirt. Im Destillat findet sich das in den Leichentheilen vorhanden gewesene freie Ammoniak.

Hat diese Prüfung ein negatives Resultat ergeben, so muss noch auf Ammonsalze untersucht werden, welche durch Darreichung saurer Gegenmittel gebildet wurden. Dabei ist, wie schon erwähnt, zu berücksichtigen, dass als Fäulnissproducte organischer Stoffe Ammonverbindungen in den Organtheilen sich vorfinden, und dass auch Harnstoff Ammoniak liefern kann.

Vitali destillirt den bei der ersten Destillation gebliebenen Rückstand nochmals, ohne aber jetzt die Temperatur unter 100° zu halten. Hierdurch geht vorhandenes kohlensaures Ammon in das Destillat.

Hierauf wird unter Zusatz von gebrannter Magnesia eine dritte Destillation der Untersuchungsobjecte vorgenommen, wobei das Ammoniak aller übrigen Ammonsalze im Destillat erhalten wird.

Obgleich die Bildung von Ammoniak aus Harnstoff bei der Destillation mit Magnesia nach den Versuchen von Vitali nur sehr gering ist, so lässt sich dieselbe dadurch vollkommen vermeiden, dass man vor

der Destillation mit Magnesia den Harnstoff zerstört, indem man etwas Kaliumnitrit und Schwefelsäure bis zur sauren Reaction zusetzt und erwärmt, wodurch aller Stickstoff des Harnstoffs als solcher entfernt wird.

Ein Reagens auf Alkaloide hat E. Riegler[1]) in dem Asaprol (β-naphtolsulfosaurer Kalk) gefunden. Dasselbe liefert in sauren Alkaloidlösungen eine Fällung, welche beim Erwärmen verschwindet und beim Erkalten der Flüssigkeit wieder entsteht.

In Bezug auf ihr Verhalten gegen Asaprol wurden folgende Alkaloide geprüft: Antipyrin, Atropin, Brucin, Chinidin, Chinin, Cinchonidin, Cocaïn, Codeïn, Morphin, Pilocarpin, Sparteïn, Strychnin und Veratrin, welche alle in saurer Lösung Niederschläge gaben.

Welche Alkaloide im Harn durch Asaprol nachweisbar sind und bis zu welcher Gehaltsgrenze soll noch näher untersucht werden.

V. Atom- und Aequivalentgewichte der Elemente.

Von

H. Bayerlein.

Das Atomgewicht des Nickels ist von Theodore William Richards und Allerton Seward Cushman[2]) durch Analyse des Nickelbromids bestimmt worden.

Die Wahl dieses Salzes machte es erforderlich nähere Studien über dessen Eigenschaften anzustellen. Die diesbezüglichen Versuche der Verfasser ergaben, dass fein vertheiltes Nickel, im Bromdampf zur Rothgluth erhitzt, in Nickelbromid übergeführt wird, welches bei heller Rothgluth sublimirt. Die Gegenwart von Sauerstoff oder Feuchtigkeit bei der Sublimation bewirkt aber eine Zersetzung des Bromids unter Bildung von Oxyd. Oxydfreies Nickelbromid ist in kochend heissem Wasser. ohne Zersetzung, vollkommen löslich, ein solches Präparat lässt sich aber nur gewinnen, wenn bei der Sublimation Sauerstoff und Feuchtigkeit peinlich ausgeschlossen werden und viel Bromwasserstoffsäure zugegen ist. Den Verfassern ist es bei der Bereitung des Materials für ihre endgültigen Versuche auch gelungen ein vollkommen oxydfreies Bromid darzustellen indem sie Nickeloxyd durch Glühen im Ammoniakgasstrom reducirten und das schwammförmig erhaltene Metall in einer

[1]) Wiener med. Blätter 1896 Nr. 13; durch Pharm. Centralhalle **37**, 845.

[2]) Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences **33**, 97; von den Verfassern eingesandt.

Atmosphäre eines vollkommen trockenen Gemisches von Bromdampf, Stickstoff und Bromwasserstoffgas in einer Porzellanröhre, deren Armirung im Original näher beschrieben ist, zur Rothgluth erhitzten.

Das zu den vorläufigen Versuchen dargestellte Nickelbromid enthielt mit Ausnahme einer Probe (Tabelle I Nr. 7) stets geringe Mengen Oxyd, welche gesondert bestimmt und von dem Gewicht der angewandten Substanz in Abzug gebracht wurden.

Das specifische Gewicht des Nickelbromids wurde, in Toluol bei 28° C. bestimmt, zu 4,64 gefunden.

Reinigung des metallischen Nickels.

Das zur Herstellung des Nickelbromids erforderliche Metall wurde aus reinem Handelsnickel und aus bereits gereinigtem, von Dr. Mond dargestelltem Nickel durch nochmalige Reinigung gewonnen.

Zu diesem Zwecke wurde die saure Lösung des Handelsnickels zuerst mit Schwefelwasserstoff behandelt, dabei wurde der Grad der Säure so bemessen, dass etwas Schwefelnickel mit ausfiel. Das Filtrat des Schwefelwasserstoffniederschlages wurde durch Kochen vom Schwefelwasserstoff befreit, mit etwas Salpetersäure oxydirt, mit Ammoniak alkalisch gemacht und abermals filtrirt. In diesem ammoniakalischen Filtrat wurde durch Einleiten von wenig Schwefelwasserstoff ein geringer Niederschlag erzeugt, dieser wurde abfiltrirt und nun aus dem Filtrate alles Nickel als Sulfid gefällt.

Nach dem Absitzen wurde das Nickelsulfid durch Decantation mit kochend heissem Wasser bis zur neutralen Reaction ausgewaschen und einige Tage mit kalter verdünnter Salzsäure behandelt, um alle in verdünnter Salzsäure löslichen Sulfide zu entfernen. Hierauf wurde der Niederschlag wieder mit heissem Wasser vollkommen ausgewaschen und dann in concentrirter Salzsäure gelöst. Die vom ausgeschiedenen Schwefel befreite Lösung wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und aus der Lösung nach dem Vorschlage von Anton[1]) zur Trennung von Kobalt das Nickel zweimal fractionirt als Hydroxyd durch Kochen mit Natronlauge gefällt.

Soweit sich durch die Winkler'sche Methode[2]) des Nachweises von Kobalt neben Nickel mittelst Kaliumpermanganats feststellen liess,

---

1) Dammer, Handbuch der anorganischen Chemie III, S. 490.

2) Vergl. diese Zeitschrift **6**, 20 (1867). Richards und Cushman haben diese Methode auf ihre Empfindlichkeit geprüft und gefunden, dass sie 1 Theil Kobalt in 2500 Theilen Nickel aufzufinden gestattet.

war alles Kobalt in Lösung geblieben, der Nickelniederschlag enthielt nur geringe Mengen Alkali. Zur weiteren Reinigung wurde er in gereinigter Bromwasserstoffsäure gelöst, mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt und die Flüssigkeit auf 0° abgekühlt. Das Nickelbromid scheidet sich unter diesen Verhältnissen als Doppelverbindung mit Ammoniak von der Zusammensetzung $NiBr_2 + 6 NH_3$ in Form eines purpurfarbenen Niederschlages ab, eine nach Angabe der Verfasser für Nickel charakteristische Eigenschaft, welche das Kobalt und die meisten anderen Metalle nicht besitzen. — Der Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt und mit starkem Ammoniak ausgewaschen.

Ein Theil dieses Präparates wurde mit Wasser in einer Platinschale gekocht, wobei alles Nickel als grünes Hydroxyd ausfiel. Dieses wurde nach vollkommenem Auswaschen in Bromwasserstoffsäure gelöst, die Lösung eingedampft und das erhaltene Nickelbromid im Vacuumexsiccator über entwässerter Soda getrocknet. Dieses Präparat enthielt nicht unerhebliche Mengen Feuchtigkeit, welche die Schwierigkeiten der Sublimation sehr vermehrten; es wurden mit dieser Probe nur zwei vorläufige, in der nachstehenden Tabelle mit I bezeichnete Atomgewichtsbestimmungen ausgeführt.

Ein anderer Theil des Nickelbromid-Ammoniaks ($NiBr_2 + 6 NH_3$) wurde wiederholt aus heissem Ammoniak umkrystallisirt, die erhaltenen Krystalle wurden in Wasser gelöst und das Nickel durch Kochen der Lösung gefällt. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und in einem Porzellantiegel über einer Spiritusflamme erhitzt. Das erhaltene Nickeloxyd wurde in einem Porzellanschiffchen in eine Verbrennungsröhre gebracht und durch Glühen in einem Strom trocknen Ammoniakgases zu Metall reducirt.

Das erhaltene schwammförmige Metall wurde wie oben angegeben in einem Gemisch von Bromdampf, Stickstoff und Bromwasserstoff in Bromid übergeführt und sublimirt. Mit dem erhaltenen Präparat wurden die in der Tabelle I mit II bezeichneten Bestimmungen vorgenommen.

Die Reinigung des von Dr. Mond dargestellten Nickels wurde wie die des Handelsnickels ausgeführt, die Abscheidung des Kobalts konnte hier unterbleiben, weil solches in dem Mond'schen Präparat nicht enthalten war.

Nach durchgeführter Reinigung wurde das Nickel als Hydroxyd gefällt, dieses in Sulfat verwandelt und die ammoniakalische Lösung des Sulfats der Elektrolyse unterworfen, um das Nickel frei von Alkalien,

Kieselsäure und anderen Verunreinigungen, welche sich nicht an der Kathode mit ausscheiden, zu erhalten. Das abgeschiedene Metall wurde in gereinigter concentrirter Salpetersäure gelöst, die Lösung wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, Ammoniak zugesetzt und die Flüssigkeit so lange gekocht, bis alles Nickel als basisches Hydroxyd ausgefallen war. Dieses wurde, wie oben beschrieben, in Metall und hierauf in Bromid verwandelt. In den Tabellen sind die hiermit ausgeführten Bestimmungen unter der Bezeichnung III aufgeführt; ein Theil dieses Präparates wurde umsublimirt und diente zu dem Versuch Nr. 8 der Tabelle II.

Zu den endgültigen Bestimmungen wurde eine Probe des wie oben angegeben gereinigten Mond'schen Nickels in Nickeloxyd verwandelt und dieses in Schwefelsäure gelöst. In die, in eine Platinschale gebrachte Lösung wurde sodann reines Ammoniakgas im Ueberschuss eingeleitet. Die Lösung wurde der Elektrolyse unterworfen, und zwar so, dass nur die Hauptmenge des Nickels zur Abscheidung gelangte; der in Lösung gebliebene Theil wurde entfernt und das abgeschiedene Nickel gewaschen. Hierauf wurde verdünnte Schwefelsäure in die Schale gegeben und nach dem Umwechseln der Pole mit Hülfe eines starken Stromes fast das ganze abgeschiedene Nickel wieder aufgelöst. Die erhaltene Lösung wurde in eine andere Platinschale gegossen. In die Lösung wurde Ammoniak im Ueberschuss eingeleitet und, nachdem die Pole wieder umgewechselt waren, das Nickel nun wieder fast ganz elektrolytisch abgeschieden. Alle diese Operationen wurden 3 mal wiederholt.

Das bei der letzten Abscheidung erhaltene Nickel wurde, nach abermaliger Umschaltung der Pole, mit Hülfe des elektrischen Stromes in verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung wurde durch Abdampfen concentrirt und in dieselbe so lange Ammoniak eingeleitet, bis sich das Nickel in blauen Krystallen von Nickelammoniumnitrat abgeschieden hatte. Die von der Mutterlauge getrennten Krystalle wurden mit reinem Ammoniakwasser gewaschen und schliesslich durch Kochen mit viel Wasser zersetzt. Das abgeschiedene basische Nickelhydroxyd wurde wie oben angegeben durch Ammoniak zu Metall reducirt und dieses wie beschrieben in Bromid übergeführt, welches das Material für die in den Tabellen II und III mit IV bezeichneten Versuche lieferte.

Alle verwandten Reagentien waren mit der grössten Sorgfalt gereinigt worden, betreffs der Einzelheiten muss ich auf das Original verweisen.

Methode der Analyse des Nickelbromids.

Um das nach den beschriebenen Methoden dargestellte, sehr hygroskopische Nickelbromid in vollkommen trockenem Zustand zur Wägung bringen zu können, wurde das in einem Platinschiffchen sich befindende Präparat in einem Gasgemisch von absolut trockenem Stickstoff und Bromwasserstoff bei 400° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Vor der Wägung liess man es in einem sorgfältigst getrockneten Luftstrom erkalten und führte das Schiffchen mit dem Bromid, ohne es aus dem Apparat zu entfernen, in ein verschliessbares Wägegläschen über. Die dazu dienende Vorrichtung war dieselbe, welche Richards bei der Entwässerung des Chlormagnesiums behufs Bestimmung des Atomgewichts des Magnesiums anwandte.[1])

Das gewogene Nickelbromid wurde in warmem Wasser gelöst[2]) und, zur Ermittelung des Atomgewichts des Nickels aus dem Verhältniss $2\,AgBr : NiBr_2$, durch überschüssige Silbernitratlösung das Brom gefällt. Das abgeschiedene Bromsilber wurde unter Beobachtung aller nöthigen Vorsichtsmaassregeln abfiltrirt und gewogen.

Alle Wägungen sind auf den luftleeren Raum reducirt, das Atomgewicht des Sauerstoffs wurde zu 16, das des Silbers zu 107,93 angenommen.

Tabelle I (Vorversuche)

$2\,AgBr : NiBr_2$.

Nr.	Probe des Nickelbromids	Angewandtes Nickelbromid *g*	Unlöslicher Rückstand *mg*	Erhaltenes Bromsilber *g*	Atomgewicht des Nickels
1	I	2,26113	3,22	3,88769	58,646
2	I	2,80668	7,08	4,82431	58,708
3	II	1,41317	3,05	2,42880	58,716
4	II	1,71759	0,88	2,95307	58,650
5	III	2,48565	5,24	4,27357	58,651
6	III	4,32997	15,83	7,44280	58,700
7	III	2,18072	0,00	3,74856	58,693
				Mittel:	58,680

[1]) Vergl. diese Zeitschrift 36, 553 (1897).

[2]) Das beim Auflösen in Versuch 1—6 zurückgebliebene Nickeloxyd wurde wie schon erwähnt besonders bestimmt und in Abzug gebracht.

Bei den in Tabelle III aufgeführten Versuchen wurde das Atomgewicht des Nickels aus dem Verhältniss von $2\,Ag : Ni\,Br_2$ bestimmt. Zu diesem Zwecke wurde die Lösung des abgewogenen Nickelbromids mit einer zur Fällung des Broms eben ausreichenden, berechneten Menge Silber, in Form von Silbernitratlösung, versetzt und der Endpunkt der Fällung durch Hin- und Zurücktitriren mit einer $^1/_{100}$ normalen Silberlösung und $^1/_{100}$ normaler Bromwasserstoffsäure bestimmt.

Nachdem dieser Endpunkt festgestellt war, wurde aus den Lösungen alles Bromsilber durch Zusatz von etwas überschüssiger Silbernitratlösung und tüchtiges Schütteln gefällt. Das ausgeschiedene Bromsilber wurde in einem Gooch'schen Tiegel über Asbest gesammelt und hier anfangs mit salpetersaurem Silber enthaltendem Wasser und schliesslich mit reinem Wasser ausgewaschen. Die vom Waschwasser mitgerissenen Asbestfäserchen wurden besonders gewogen und bei den Berechnungen berücksichtigt, ebenso wurden die Mengen Bromsilber, welche der zum Austitriren verbrauchten Bromwasserstoffsäure entsprachen, in Abzug gebracht.

Die so gewonnenen Bestimmungen des Atomgewichts aus dem Verhältniss $2\,Ag\,Br : Ni\,Br_2$ sind in der Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II.

$2\,Ag\,Br : Ni\,Br_2$.

Nr.	Probe des Nickelbromids	Angewandtes Nickelbromid g	Erhaltenes Bromsilber g	Atomgewicht des Nickels
8	III	3,28039	5,63892	58,691
9	III	2,70044	4,64208	58,686
10	III	3,28230	5,81391	58,698
11	III	1,33459	2,29435	58,670
12	IV	1,25054	2,14963	58,693
13	IV	1,32278	2,27384	58,690
14	IV	2,24452	3,85805	58,705
				Mittel: 58,690

Tabelle III.

$2 Ag : NiBr_2$

Nr.	Probe des Nickelbromids	Angewandtes Nickelbromid g	Gewicht des Silbers g	Atomgewicht des Nickels
8	III	3,28039	3,23910	58,701
9	III	2,70044	2,66636	58,709
10	III	3,28230	3,33990	58,689
11	III	1,33459	1,31787	58,689
12	IV	1,25054	1,23482	58,689
13	IV	1,32278	1,30629	58,675
14	IV	2,24452	2,21652	58,676
			Mittel:	58,690

Aus den beiden Tabellen II und III ergibt sich, dass aus 15,51556 *g* Nickelbromid 26,67078 *g* Bromsilber erhalten wurden, und zur Fällung 15,32086 *g* Silber erforderlich waren, woraus sich ein Gehalt des Bromsilbers an Silber zu 57,444 % ergibt; Stas fand im Bromsilber 57,445 % Silber. Die Verfasser schliessen hieraus, dass das verwendete Brom und Silber vollkommen rein waren, und dass kein Nickelsalz von dem Bromsilber eingeschlossen wurde.

Trotz der verschiedenen Darstellungsweisen der vier Nickelbromidproben lieferten die daraus erhaltenen Atomgewichte fast ganz übereinstimmende Werthe, nämlich:

Probe I 58,677
Probe II 58,683
Probe III 58,689
Probe IV 58,688.

Die Verfasser halten die Zahl

58,69 wenn Sauerstoff = 16 und
58,25 wenn Sauerstoff = 15,88

für nicht weit entfernt von dem wirklichen Atomgewicht des Nickels.

Quantitative Bestimmung der alkalischen Erden neben einander, ohne vorherige Trennung.

Von

Johannes Knobloch.

Ueber die quantitative Trennung der Elemente der Erdalkaligruppe hat R. Fresenius[1]) sehr eingehende und exacte Untersuchungen veröffentlicht, aus welchen hervorgeht, dass die vollständige Trennung dieser Elemente ausserordentlich schwierig ist. Fresenius hat die wichtigsten der bis dahin bekannten Methoden zur Trennung je zweier dieser Gruppe angehörigen Erden einer sorgfältigen Prüfung unterzogen und kommt zu dem Resultat, dass eigentlich alle diese Methoden mit mehr oder weniger grossen Fehlern behaftet sind, und dass durch einmalige Fällung eine vollständige Trennung überhaupt nicht zu erzielen ist. Gleichzeitig hat Fresenius mehrere Methoden der Trennung veröffentlicht, bei welchen die völlige Scheidung durch mehrmaliges Ausfällen erreicht wird. Auf demselben Princip beruhend hat er auch eine Methode zur Trennung aller drei Elemente ausgearbeitet. Diese Methoden besitzen nun zwar den Vorzug der Genauigkeit und Schärfe, nicht aber den der Einfachheit, vielmehr gehört auch jetzt noch die Trennung der Erdalkalimetalle zu den schwierigsten und zeitraubendsten analytischen Arbeiten, welche die anorganische Chemie kennt. Ich habe deshalb versucht eine Methode auszuarbeiten, durch welche die umständliche Trennung völlig umgangen wird, und mit der man doch im Stande ist die gleiche Genauigkeit zu erreichen, wie mit den Fresenius'schen Methoden.

Dieselbe beruht auf der Thatsache, dass in Folge des verschiedenen Aequivalentgewichtes der Elemente die quantitative Bestimmung eines

1) Diese Zeitschrift **29**, 20, 143 und 413 (1890); **30**, 18, 452 und 583 (1891); **32**, 189 und 312 (1893).

Gemisches je zweier derselben möglich ist, wenn man sie in zwei verschiedenen, gut charakterisirten Verbindungsformen zur Wägung bringt. Führt man zum Beispiel 1 *g* eines Gemisches von Baryumcarbonat und Calciumcarbonat in ein Gemisch der Oxyde über, so wird das Gewicht des entstandenen Oxydgemisches um so grösser sein, je mehr Baryum, und um so kleiner, je mehr Calcium darin ist, weil Baryum ein fast viermal so grosses Aequivalentgewicht besitzt als Calcium und in Folge dessen auch nur etwa ein Drittel so viel Kohlensäure zu binden vermag als die gleiche Menge Calcium. Aus dem Verhältnisse der Gewichte des Carbonat- und Oxydgemisches, lässt sich dann mit Hülfe von algebraischen Gleichungen die Menge des vorhandenen Baryums und Calciums berechnen. Ganz in derselben Weise lassen sich auch Calcium und Strontium, sowie Baryum und Strontium neben einander bestimmen, da auch hier der Unterschied der Aequivalentgewichte ein relativ grosser ist. Es lassen sich also je zwei alkalische Erden neben einander nach dieser Methode genau bestimmen durch ein einmaliges Ausfällen und Auswaschen, während bei den Fresenius'schen Methoden ein 3 bis 4 maliges Ausfällen und sehr sorgfältiges Auswaschen nöthig ist.

Liegen alle drei Elemente zugleich vor, so ändern sich die Verhältnisse ein wenig. Man könnte zwar zunächst glauben, dass man die einzelnen Elemente dadurch bestimmen könnte, dass man sie in drei verschiedenen Verbindungsformen zur Wägung brächte, aber bei näherer Betrachtung ergibt sich leicht, dass man hier nicht drei von einander unabhängige Werthe erhält, sondern dass sich der dritte immer aus den beiden andern berechnen lässt. Um also die dritte unabhängige Gleichung zu erhalten muss man entweder die Basen in einer Form zur Wägung bringen, in welcher sie an verschiedene Säuren, zum Beispiel Baryum an Schwefelsäure, Calcium und Strontium an Kohlensäure, gebunden sind, oder man muss eine Base für sich bestimmen. In der im Nachstehenden angegebenen Methode ist der letztere Weg eingeschlagen, da er nach den Untersuchungen von Fresenius der einzig gangbare ist, und habe ich zur Bestimmung des Baryums für sich auch die Fresenius'sche Methode in Anwendung gebracht, weil dieselbe die besten Resultate gibt. Auch diese Methode zeichnet sich vor der Fresenius'schen durch bedeutend grössere Einfachheit aus, da hier nur eine dreimalige Fällung mit darauf folgendem Auswaschen nöthig ist, während die Methoden von Fresenius ein 6—7 maliges Fällen und Auswaschen, beziehungsweise Abdampfen erfordern.

Den angegebenen Formeln sind die genauen — nicht die abgerundeten — Atomgewichte zu Grunde gelegt, um die hierdurch möglichen Fehler zu vermeiden. Da die Formeln bereits ausgerechnet sind, ist die Berechnung ausserordentlich einfach, einfacher als bei den meisten quantitativen Bestimmungen.

1. Bestimmung von Baryum und Calcium neben einander durch Wägung als Carbonate und Oxyde in der Boraxschmelze.

Die möglichst neutrale, salzsaure Lösung der Basen, welche etwa 0,5—0,8 *g* des Oxydgemisches enthält und auch Alkalichloride enthalten darf, wird mit Ammoniak und Ammoniumcarbonatlösung versetzt und unter öfterem Umrühren stehen gelassen, bis der Niederschlag dicht und krystallinisch geworden ist. Derselbe wird dann auf einem möglichst aschefreien Filter gesammelt, mit schwach ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Dann bringt man ihn möglichst vollständig vom Filter auf ein Uhrglas, verbrennt das Filter in der Platinspirale, bringt die Asche in einen gewogenen Porzellantiegel mit unverletzter Glasur, gibt 0,2 *g* reines, bei 100^{0} völlig flüchtiges Ammoniumcarbonat hinzu, bedeckt den Tiegel und verdampft das Ammoniumcarbonat durch gelindes Erwärmen des Tiegels, wobei die Flamme den Tiegel nicht berühren darf. Dann gibt man das übrige Carbonat hinzu und erhitzt den Tiegel noch $^1/_2$ Stunde in der Weise über der Bunsenflamme, dass er sich noch etwa 2 Centimeter über der Spitze der Flamme befindet. Nach dem Erkalten im Exsiccator wird gewogen (Gewicht = p).

Die Ueberführung der Carbonate in Oxyde kann in der Boraxschmelze oder in einer Schmelze von Natriummetaphosphat (dargestellt durch Erhitzen von Phosphorsalz bis zum constanten Gewicht) geschehen. Beide ergeben genaue Resultate, wie die nachstehenden Beleg-Analysen beweisen, doch ist die Phosphatschmelze aus dem Grunde nicht empfehlenswerth, weil sie allmählich die Platintiegel brüchig macht. Aus diesem Grunde ist die Boraxschmelze vorzuziehen, doch ist es nöthig chemisch reinen Borax zu verwenden, da selbst kleine Verunreinigungen die Erlangung einer Schmelze von constantem Gewicht unmöglich machen. Die Ausführung geschieht in folgender Weise: Man trägt in einen glühenden Platintiegel allmählich 8 *g* chemisch reinen Borax ein und erhitzt denselben 2 Stunden lang in einer Thonhülle in der stärksten Hitze der Bunsenflamme, lässt im Exsiccator erkalten und wägt.

Dann bringt man die Carbonate aus dem Porzellantiegel auf die Schmelze, erhitzt erst vorsichtig bis zum beginnenden Schmelzen bei bedecktem Tiegel, bis die Kohlensäureentwicklung fast vorüber ist, und dann noch 1 Stunde möglichst stark in einer Thonhülle über der Bunsenflamme. Nach dem Erkalten im Exsiccator wird wiederum gewogen, die Gewichtszunahme ergibt nach Abzug der Filterasche die Menge der vorhandenen Oxyde (Gewicht = n). Dann ist:

$$CaO = \frac{\frac{152,82}{196,71}\,p - n}{\frac{99,76\,.\,152,82}{55,87\,.\,196,71} - 1};\quad BaO = n - CaO,$$

was ausgerechnet folgende Werthe ergibt:

$$CaO = 2,00652915\,p - 2,58283141\,n;\quad BaO = n - CaO.$$

Die Bestimmung von Calcium und Strontium, sowie von Baryum und Strontium neben einander geschieht in ganz der gleichen Weise, und sind im Folgenden die Formeln dafür angegeben.

2. Bestimmung von Calcium und Strontium neben einander.

p = gefundenes Carbonatgemisch,
n = gefundenes Oxydgemisch.

$$CaO = \frac{\frac{103,26}{147,15}\,p - n}{\frac{99,76\,.\,103,26}{55,87\,.\,147,15} - 1};\quad SrO = n - CaO$$

ausgerechnet:

$$CaO = 2,77369366\,p - 3,95263432\,n.$$

3. Bestimmung von Baryum und Strontium neben einander.

p = gefundenes Carbonatgemisch,
n = gefundenes Oxydgemisch.

$$SrO = \frac{\frac{152,82}{196,71}\,p - n}{\frac{147,15\,.\,152,87}{103,26\,.\,196,71} - 1};\quad BaO = n - SrO$$

ausgerechnet:

$$SrO = 7,25463260\,p - 9,33816773\,n.$$

4. Bestimmung von Baryum, Strontium und Calcium neben einander.

Man führt das Gemisch der Basen in eine Lösung der neutralen Chloride über, welche übrigens auch noch Alkalichloride enthalten darf, bringt die Lösung auf ein Gewicht von etwa 100 *g* und stellt das Gewicht derselben auf drei Decimalen genau fest. Davon nimmt man etwa 50 *g*, welche wiederum auf drei Decimalen genau abgewogen werden, und bestimmt in dieser Lösung die vorhandenen Erden als Carbonate und als Oxyde in der vorhin angegebenen Weise. Die so für das Carbonat- und das Oxydgemisch gefundenen Werthe, welche nur einem aliquoten Theil der Lösung entsprechen, rechnet man auf die ganze Flüssigkeitsmenge um und setzt die so erhaltenen Zahlen gleich p und n, wie oben angegeben.

Den verbleibenden Rest der Lösung, dessen Gewicht man aus der Differenz der beiden Wägungen auf 3 Stellen genau kennt, bringt man in einem Becherglas von $^1/_2$ Liter Inhalt durch Zusatz von Wasser auf 300 *cc*, fügt 6 Tropfen 95 procentige Essigsäure zu, versetzt mit einem Ueberschuss einer 10 procentigen Lösung von reinem, neutralem Ammoniumchromat[1]), lässt 1 Stunde absetzen, wäscht den Niederschlag auf einem Filter mit 1 procentiger Ammoniumchromatlösung so lange aus, bis das Waschwasser mit Ammoniak und Ammoniumcarbonatlösung keine Trübung mehr gibt und setzt das Auswaschen dann mit reinem warmem Wasser so lange fort, bis das Waschwasser mit Silbernitrat sich nur noch ganz gering röthlich braun färbt. Der auf dem Filter befindliche Niederschlag wird dann vorsichtig in das Becherglas zurückgespritzt, das Filter mit 2 *cc* Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht nachgespült und mit etwas Wasser noch völlig ausgewaschen. Dann bringt man den gesammten Niederschlag durch gelindes Erwärmen zur Lösung, verdünnt auf 200 *cc*, erhitzt, fügt ganz allmählich 5 *cc* 33 procentige Ammoniumacetatlösung und dann noch 10 *cc* 10 procentige Ammoniumchromatlösung zu und lässt eine Stunde stehen. Darauf giesst man die überstehende Flüssigkeit durch ein Filter, decantirt nochmals mit heissem Wasser, sammelt nach dem Absetzen den Niederschlag auf dem Filter und wäscht ihn mit kaltem Wasser so lange aus, bis das Ablaufende mit Silbernitratlösung kaum mehr reagirt. Dann trocknet man das Filter mit dem Niederschlag, bringt den Niederschlag möglichst vollständig auf ein Uhrglas und lässt das Filter durch schwaches Erhitzen in einem Platintiegel zunächst erst völlig verbrennen, wodurch ein Theil des Baryumchromats in Baryumcarbonat und Chromoxyd verwandelt wird.

---

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **29**, 417 (1890).

Wenn man aber dann den Tiegel stärker erhitzt, so geht dieses Gemisch wieder vollständig in Baryumchromat über. Sobald dieses erreicht ist, was man an der rein gelben Farbe des erkalteten Rückstandes erkennen kann, gibt man das noch übrige, auf dem Uhrglase befindliche Baryumchromat zu, glüht noch einige Zeit gelinde und wägt nach dem Erkalten im Exsiccator. Die Gewichtszunahme des Tiegels ergibt nach Abzug der Filterasche die Menge des erhaltenen Baryumchromats, welches aber nur dem angewandten aliquoten Theil der Lösung entspricht. Man rechnet es auf die ganze Menge um und setzt den so gefundenen Werth = r in die nachstehenden Formeln. Es ist bei dieser Methode am vortheilhaftesten, wenn man so viel Substanz anwendet, dass dieselbe im Ganzen etwa 1,0—1,2 *g* der Oxyde enthält.

Selbstverständlich kann man bei Analysen, bei denen es nicht gerade auf die allergrösste Genauigkeit ankommt, die Flüssigkeitsmengen auch messen, statt sie zu wägen.

p = gefundenes Carbonatgemisch
n = « Oxydgemisch
r = « Baryumchromat
} in der ganzen zur Verwendung gelangten Flüssigkeitsmenge.

$$CaO = \frac{\frac{103,26}{147,15}p - \frac{103,26 . 196,71}{147,15 . 253,15} - n + \frac{152,82}{253,15}r}{\frac{99,76 . 103,26}{55,87 . 147,15} - 1},$$

ausgerechnet ergeben sich folgende Werthe:

$$CaO = 2,77369366\,p - 3,95263432\,n + 0,23080504\,r$$

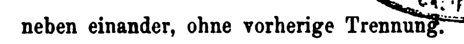
$$BaO = 0,60367371$$

$$SrO = n - BaO - CaO.$$

Beleg-Analysen.

1. Baryum und Strontium.

Substanz	Angewandt *g*	Gefunden *g*	Differenz *g*	Differenz in Procenten des angewandten Chloridgemisches	Bemerkungen
$SrCl_2 + 6H_2O$	0,7829	—	—	—	—
$BaCl_2 + 2H_2O$	0,5167	—	—	—	—
SrO	0,3011	0,2932	— 0,0109	— 0,84	—
BaO	0,3243	0,3342	+ 0,0099	+ 0,76	—
p	0,8507	0,8480	— 0,0027	— 0,21	—
n	0,6285	0,6274	— 0,0011	— 0,08	in der Boraxschmelze



2. Baryum und Calcium.

Substanz	An-gewandt g	Ge-funden g	Differenz g	Differenz in Procenten des angewandten Carbonatgemisches	Bemerkungen
$BaCO_3$	0,9450	—	—	—	—
$CaCO_3$	0,7696	—	—	—	—
p	1,7146	1,7134	— 0,0012	— 0,07	—
CaO	0,4310	0,4414	+ 0,0104	+ 0,67	—
BaO	0,7342	0,7188	— 0,0154	— 0,89	—
n	1,1652	1,1602	— 0,0050	— 0,29	in der Boraxschmelze

3. Baryum und Calcium.

Substanz	An-gewandt g	Ge-funden g	Differenz g	Differenz in Procenten des angewandten Carbonatgemisches	Bemerkungen
$BaCO_3$	0,7082	—	—	—	—
$CaCO_3$	0,7062	—	—	—	—
BaO	0,5486	0,5476	— 0,0010	— 0,07	—
CaO	0,3966	0,3967	+ 0,0001	+ 0,007	—
p	1,4144	1,4132	— 0,0012	— 0,08	—
n	0,9452	0,9443	— 0,0009	— 0,06	in der Phosphatschmelze

4. Baryum und Calcium.

Substanz	An-gewandt g	Ge-funden g	Differenz g	Differenz in Procenten des angewandten Carbonatgemisches	Bemerkungen
$BaCO_3$	0,7068	—	—	—	—
$CaCO_3$	0,7243	—	—	—	—
BaO	0,5491	0,5443	— 0,0048	— 0,33	—
CaO	0,4056	0,4097	+ 0,0041	+ 0,29	—
p	1,4311	1,4322	+ 0,0011	+ 0,08	—
n	0,9547	0,9540	— 0,0007	— 0,05	in der Phosphatschmelze

5. Baryum, Strontium und Calcium.

Gewicht der Gesammtlösung = 93,560 *g*.
« des einen Theiles, welcher zur Chromatbestimmung benutzt wurde = 48,355 *g*.
« des zweiten Theiles der Lösung, welcher zur Carbonatbestimmung benutzt wurde = 45,205 *g*.

Substanz	Angewandt *g*	Gefunden in dem angewandten Theile der Lösung *g*	Gefunden auf die Gesammtlösung berechnet *g*	Differenz *g*	Differenz in Procenten des angewandten Carbonatgemisches
$BaCO_3$	1,0062	—	—	—	—
$CaCO_3$	0,9936	—	—	—	—
$SrCO_3$	1,0258	—	—	—	—
BaO	0,7817	—	0,7789	— 0,0028	— 0,09
CaO	0,5564	—	0,5643	+ 0,0079	+ 0,26
SrO	0,7198	—	0,7081	— 0,0119	— 0,39
$BaCrO_4$	1,2949	0,6669	1,2903	— 0,0046	— 0,12
p	3,0258	1,4588	3,0193	— 0,0065	— 0,22
n	2,0579	0,9911	2,0513	— 0,0066	— 0,23

Zur Prüfung des phosphorsauren Natriums auf Natriumcarbonat und über die Reaction des phosphorsauren Natriums gegen Phenolphtaleïn.

Von

Dr. Brunner.

Am Schlusse der im laufenden Jahrgang dieser Zeitschrift Heft 5 S. 323 gebrachten Mittheilung findet sich der Satz: »Reines Natriumphosphat ist ohne Einwirkung auf diesen Indicator,« nämlich Phenolphtaleïn. Ich kann diese Behauptung nicht bestätigen. Seit länger als 10 Jahren stelle ich phosphorsaures Natrium, sowohl technisches als auch purissimum in grösstem Maassstabe her; obwohl nun mehrfach von unseren Kunden die Anforderung gestellt wurde, das Salz solle

durch Phenolphtaleïn nicht geröthet werden, so ist es uns trotz mehrmaligem Umkrystallisiren nicht gelungen, ein solches Salz — mit der Zusammensetzung $Na_2HPO_4 + 12$ aq. — herzustellen.

Durch oben erwähnte Notiz wurde ich wiederum veranlasst, zu versuchen, ein Natriumphosphat zu gewinnen, welches auf Phenolphtaleïn nicht reagirt, jedoch, wie ich gleich vorausschicken will, mit negativem Erfolge.

Eine grössere Menge von Natriumphosphat (purissimum) wurde in Wasser gelöst, — die Lösung reagirte auf Lackmus durchaus alkalisch und wurde durch Phenolphtaleïn geröthet — sodann wurde die Lösung mit Phosphorsäure so lange versetzt, bis blaues Lackmuspapier geröthet wurde, um einen etwaigen Gehalt an kohlensaurem Natrium zu neutralisiren, hierauf wurde bis zur Krystallisationsstärke eingedampft. Es ist doch wohl anzunehmen, dass durch längeres Kochen einer sauren Lösung etwa vorher vorhanden gewesenes Carbonat zersetzt worden ist. Die aus dieser sauren Lösung auskrystallisirten Salzmengen wurden zunächst zur Entfernung anhaftender saurer Mutterlauge gut gewaschen, darauf nochmals gelöst und zur Krystallisation eingedampft. Die hiernach erhaltenen Krystalle von $Na_2HPO_4 + 12$aq. reagirten wieder auf Lackmus alkalisch und rötheten Phenolphtaleïn; die Mutterlauge war schwach sauer. Die beim ersten Umkrystallisiren erhaltene, auf Lackmus stark sauer reagirende Mutterlauge wurde weiter eingedampft und nochmals eine nicht unerhebliche Menge von Natriumsalz erhalten, welches nach dem gründlichen Waschen wiederum umkrystallisirt wurde. Auch die jetzt erhaltenen Krystalle, bei denen auf jeden Fall ein Gehalt an Carbonat ausgeschlossen war, reagirten in Lösung ebenfalls alkalisch auf Lackmus und rötheten Phenolphtaleïn.

Es ist mir daher unerklärlich, wie ein Natriumphosphat von der Zusammensetzung $Na_2HPO_4 + 12$ aq. erhalten werden soll, welches durch Phenolphtaleïn nicht geröthet wird.

Chemische Fabrik Wetzlar.

Zur Bestimmung des Kohlenstoffs im Roheisen und Stahl.

Von

H. Wdowiszewski.

Chemiker der Eisenhütte Kulebaki in Russland.

Das Lösen des Roheisens und Stahls in Kupferchlorid-Chorammonium zwecks Ausscheidung des Kohlenstoffs, um denselben dann mit Chromsäure-Schwefelsäure zu verbrennen und zu bestimmen, nimmt viel Zeit in Anspruch. Das ausgeschiedene Kupfer, welches fest und compact niederfällt, ist nur schwer wieder zu lösen, besonders wenn die Flüssigkeit sich in Ruhe befindet. Die Bewegung der Flüssigkeit beschleunigt die Auflösung in hohem Grade und eben auf solche Bewegung gründet sich die von H. Brearley[1]) publicirte Methode, bei welcher mit einer Saugpumpe ein continuirlicher, von Schwefelwasserstoff und Kohlensäure befreiter Luftstrom die Flüssigkeit durchstreicht.

Diese Lösungsweise ist aus vielen Gründen nicht bequem und beschleunigt die Wiederauflösung des ausgeschiedenen Kupfers nicht besonders.

Die Auflösung von Roheisen und Stahl kann man sehr leicht auf folgende Weise in 5 bis 8 Minuten bewerkstelligen.

Die gewogene Menge des Metalls wird in einen kleinen Erlenmeyer'schen Kolben von 250—300 *cc* Inhalt mit genau eingeschliffenem Stöpsel gebracht, mit der entsprechenden Menge Kupferchlorid-Chlorammoniumlösung (50 *cc* auf ein Gramm Metall) übergossen und der Kolben mit dem Stöpsel, welcher durch eine Feder (siehe Figur 29) festgehalten wird, verschlossen.

Fig. 29.

5 bis 8 Minuten dauerndes Schütteln vermittelst entsprechenden Schüttelapparates[2]) ist ausreichend, um das Eisen und das ausgeschiedene Kupfer vollständig zu lösen und reinen, lockeren, leicht filtrir- und auswaschbaren Kohlenstoff zu gewinnen.

---

[1]) Chem. News **74**, 63. — Diese Zeitschrift **36**, 500 (1897).

[2]) Stahl und Eisen 1893, Nr. 10. S. 430.

Nachweis von Cadmium neben Kupfer mittelst Adsorption.

Von

Heinrich Trey.

Bekanntlich hat Schönbein im Jahr 1861 einige Versuche veröffentlicht[1]), welche sich auf Trennungswirkungen durch Papier bezogen. Seine Beobachtungen erstreckten sich auf Lösungen von Alkalien, alkalischen Erden, Säuren, Salzen und Farbstoffen. Durch Aufsaugenlassen der Lösungen in Papier vermochte er, aus diesen die gelösten Stoffe abzuscheiden und eine Trennung derselben vom Wasser zu bewirken. Indem er Streifen ungeleimten Papiers von bestimmter Breite und Länge gleich tief in verschiedene Lösungen tauchte, gelang es ihm, nachdem die Benetzung des Papiers einen Zoll hoch gegangen war, wahrzunehmen, dass zum Beispiel das Kali nicht so hoch gestiegen war wie das Wasser, und auch Lösungen von Natrium, Baryum, Strontium und Calcium sich hierbei von einander different zeigten. Schönbein erhielt auch für die von ihm untersuchten Säuren und für angesäuerte Lackmustinctur ähnliche Resultate.

Auf Anregung von Herrn Professor Dr. W. Ostwald, solche, nach ihm durch Adsorptionsvorgänge veranlasste Scheidungen zu analytischen Zwecken zu benutzen, habe ich bereits im Jahre 1885 (später sind von F. Goppelsröder Versuche in dieser Richtung veröffentlicht worden[2]) einige Versuche angestellt, welche unter Anderem das praktisch leicht ausführbare Ergebniss zeitigten, Cadmium neben Kupfer in einer Lösung nachzuweisen, wie dieselbe bei dem allgemein üblichen systematischen Gang der Analyse erhalten wird.

Da ich durch anderweitige Inanspruchnahme einige weitere Versuche dieser Art seither noch nicht zum Abschluss gebracht habe, jedoch glaube, dass das vorliegende Ergebniss nicht ganz des Interesses ermangelt, theile ich es in Folgendem mit.

Bedient man sich, wie Schönbein es that, der Streifen von Filtrirpapier, um Trennungswirkungen hervorzurufen, so vermag man allerdings einzelne Stoffe aus ihren Lösungen abzuscheiden und mittelst entsprechender Reagentien auch zu bestimmen, dass die Stoffe im Papier nicht so hoch hinaufgelangen wie das Lösungswasser. Auch nur einigermaassen vergleichbare Daten lassen sich auf diese Weise jedoch nicht

---

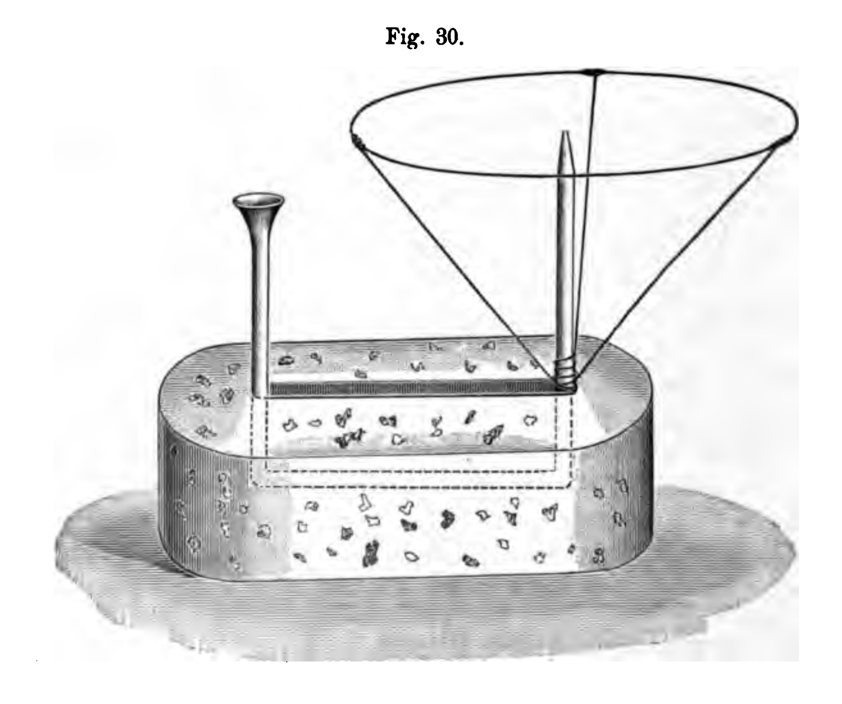
1) Poggendorff's Annalen **114**, 275.

2) Mittheilungen des technischen Gewerbemuseums, Wien 1888 und 1889.

erhalten. Fast unausführbar, jedenfalls recht schwierig ist es, einander gleiche Papierstreifen nur mit einem kleinen Theil und doch gleichmässig tief in eine Lösung zu bringen und ein mehr oder weniger tiefes Eintauchen der Streifen in die Lösung oder eine längere oder kürzere Dauer der Benetzung zu vermeiden. Darum ist dieses Verfahren weder zur Untersuchung von Adsorptionswirkungen überhaupt, noch für deren Anwendung zu analytischen Zwecken zu empfehlen.

Wesentlich bessere Resultate lassen sich erzielen, wenn man folgendermaassen vorgeht. Ein Stück einer engen Glasröhre erweitert man an dem einen Ende trichterförmig und zieht das andere Ende capillar aus. Biegt man die so hergestellte Glasröhre U-förmig, befestigt sie dann aufrecht in einem Korkstopfen und versieht das capillar ausgezogene und eben abgeschliffene Ende mit einem kleinen aus Messing- oder Neusilberdraht gebogenen Träger, so hat man, wie aus Figur 30 ersichtlich, einen kleinen handlichen Apparat, welcher es gestattet, mit geringen Substanzmengen zu manipuliren und der leicht durch Ausspülen gereinigt werden kann.

Fig. 30.



Bringt man nun in das trichterförmige Ende der Glasröhre eine beliebige Lösung, so steigt sie bis zur capillar ausgezogenen Spitze, und wenn man auf diese ein Stück Filtrirpapier legt, welches vom Drahtgestell getragen wird, so erfolgt eine recht gleichmässig von einem Mittelpunkt nach allen Seiten sich ausbreitende Benetzung des Papiers. Man ist hierdurch im Stande, Lösungen von gleicher oder verschiedener Concentration in Bezug auf die durch das Papier bewirkten Adsorptionsvorgänge unter sonst gleichen Umständen bequem zu untersuchen und bedarf nur eines Filtrirpapiers von möglichst gleicher Beschaffenheit. Dadurch, dass man die Benetzung bis zu einer im Papier markirten Grenze fortschreiten lässt oder aber, vom Beginn des Aufsaugens an, nach gleichen Zeitintervallen unterbricht, erhält man annähernd auch ein Maass für diese Vorgänge. Schliesslich tritt die durch entsprechende Reactionen nachzuweisende Trennungswirkung viel deutlicher in die Erscheinung, indem die Einwirkung des Reagens an einem Papierstreifen nur in der geringen Breite des Streifens wahrnehmbar ist, nach dem angegebenen Verfahren jedoch in einer ringförmig um den Mittelpunkt sich erstreckenden Zone.

Als Ausgangsmaterial für die Versuche stellte ich mir aequivalente wässerige Lösungen (ein Grammaequivalent im Liter enthaltend) dar und brachte sie durch entsprechende Verdünnung mit Wasser zu der gewünschten Concentration. Das benutzte Papier war zu Zwecken quantitativer Analyse von Schleicher und Schüll bezogenes, feines, recht gleichmässiges Filtrirpapier mit nur sehr geringem Aschengehalt. Um die Benetzung des Papiers im gegebenen Fall nur bis zu einer gewissen Grenze sich ausdehnen zu lassen, druckte ich auf die Papierstücke mittelst eines Gummistempels zuvor einen kleinen, in Millimeter getheilten Maassstab von 3 Centimeter Länge. Nachdem ich das Filtrirpapier in der Weise auf das Ende des capillaren Rohres gebracht, dass dieses sich im Anfangspunkt des Maassstabes auf dem Papier befand, liess ich die Benetzung im einzelnen Fall bis zu 0,5 bis 3 *cm* fortschreiten und hob das Papier dann ab.

Zur Erkennung des Cadmiums neben Kupfer verfuhr ich folgendermaassen. Die wechselnde Mengen Kupfer und Cadmium enthaltenden Lösungen wurden, wie es ja zum Nachweis des Kupfers gewöhnlich geschieht, mit wässeriger Ammoniaklösung (2 Grammäquivalent im Liter) bis zur Blaufärbung der Lösung versetzt und diese dann, durch Auffüllen mit Wasser im Messkölbchen, bis zur gewünschten Concentration

gebracht. Die Lösung wurde in das U-Röhrchen gebracht, ein Stück Filtrirpapier auf die Capillaröffnung gelegt, nachdem die Benetzung bis zu 2 *cm* vorgeschritten, das Papier abgehoben und dasselbe über die Oeffnung eines Becherglases mit Schwefelammonium gehalten. Die Anwesenheit des Cadmiums liess sich bei allen gleich anzugebenden Concentrationsverhältnissen mehr oder minder deutlich sogleich erkennen. Die auf dem Papier durch die Einwirkung des Schwefelammoniums sich bildende runde, dunkel gefärbte Scheibe von Schwefelkupfer war je nach dem Gehalt der angewendeten Cadmiumlösung von einer durch das entstandene Cadmiumsulfid mehr oder minder intensiv gelb gefärbten breiteren oder schmäleren Zone umgeben. Die Concentration der Lösungen und das Verhältniss des Cadmiums zum Kupfer bei den angestellten Versuchen waren folgende:

$\frac{Cu}{2} = 800\,l$ $= 0{,}0039\,g$ Kupfer in 100 *cc* der Lösung.	$\frac{Cd}{2} = 4\,l$ $= 1{,}4\,g$ Cadmium in 100 *cc* der Lösung.	$\frac{Cd}{2} = 40\,l$	$\frac{Cd}{2} = 400\,l$ $= 0{,}014\,g$ Cadmium in 100 *cc* der Lösung
$\frac{Cu}{2} = 400\,l$	$\frac{Cd}{2} = 4\,l$	$\frac{Cd}{2} = 40\,l$	$\frac{Cd}{2} = 400\,l$
$\frac{Cu}{2} = 80\,l$	$\frac{Cd}{2} = 4\,l$	$\frac{Cd}{2} = 40\,l$	$\frac{Cd}{2} = 400\,l$
$\frac{Cu}{2} = 40\,l$ $= 0{,}0793\,g$ Kupfer in 100 *cc* der Lösung.	$\frac{Cd}{2} = 4\,l$.	$\frac{Cd}{2} = 40\,l$	$\frac{Cd}{2} = 400\,l$ $= 0{,}014\,g$ Cadmium in 100 *cc* der Lösung.

Bei den vorstehenden Versuchen liess ich die Benetzung des Papiers bis zu 2,5 *cm* vom Mittelpunkt vorschreiten.

Es mag noch hinzugefügt werden, dass bei Anwendung concentrirter Kupferlösungen die in Frage kommende Trennungswirkung sich nicht nachweisen liess, mithin die praktische Ausnutzung des Verfahrens einen grösseren Verdünnungsgrad erheischt. Man verfährt daher zweckmässig so, dass man nach dem Nachweis des Kupfers durch Ammoniak die Lösung bis fast zum Verschwinden der blauen Färbung mit Wasser verdünnt.

Es ergibt sich somit, dass man auch auf die vorstehend beschriebene Art die Anwesenheit des Cadmiums neben dem Kupfer nachzuweisen vermag. Wenngleich mittelst der bekannten Methoden es

auch nicht schwierig ist, das Vorhandensein des Cadmiums neben Kupfer zu erkennen, so kann doch unter gewissen Umständen, eventuell mangels der betreffenden Reagentien, der hier beschriebene Nachweis dem einen oder anderen nutzbar sein; denn Schwefelammonium ist ein leichter zu beschaffendes Reagens als zum Beispiel Rhodanammonium oder Cyankalium.

Riga, Polytechnikum.

Ueber den Nachweis von Alkaloiden mit Benzaldehyd und Schwefelsäure.

Von

H. Melzer.

(II. Mittheilung).

Vor Kurzem habe ich eine Reaction des Pikrotoxins mit Benzaldehyd und Schwefelsäure erwähnt [1]), welche noch den Nachweis von Spuren dieses Bitterstoffes gestattet.

Dieselbe ist von mir auch noch auf einige andere organische Giftstoffe, Alkaloide etc. ausgedehnt worden, worüber ich hier kurz berichten will.

Am besten geschieht die Einwirkung des Benzaldehyds in 20 procentiger absolutalkoholischer Lösung. Wendet man anstatt dieser Verdünnung concentrirtere Lösungen oder gar reinen Aldehyd an, so wird die Farbe, welche er mit Schwefelsäure für sich liefert, die Reaction mehr oder weniger verdecken.

Man stellt die Reactionen zweckmässig in kleinen Uhrgläschen von 5 bis 6 *cm* Durchmesser an, welche auf weissem Papier stehen.

Hierbei lässt man zunächst einen Tropfen 20 procentiger absolutalkoholischer Benzaldehydlösung aus einem kleinen Augentropfglase auf das Alkaloid etc. tropfen und gibt dann sofort ebenfalls aus einer solchen Pipette einen Tropfen concentrirte Schwefelsäure zu.

Die Reactionserscheinungen treten dann in kurzer Zeit auf. Eine Mischung der Substanzen, sowohl durch Umrühren mittelst eines Glasstabes als auch durch einfaches Schwenken des Uhrglases, ist absolut zu vermeiden.

---

[1]) Diese Zeitschrift **37**, 351.

Wie immer beim Nachweise dieser organischen Gifte wendet man auch hier zweckmässig nur Spuren derselben an.

Pikrotoxin: Wunderschöne violettrothe Färbungen, die anfangs in Streifen sichtbar sind später aber fast die ganze Flüssigkeit durchsetzen. Beim Zusatz von Wasser verschwindet die Färbung.

Colchicin: Keine charakteristische Färbung. Einfache gelbe Lösung.

Cantharidin: ebenso.

Digitalin: Missfarbig gelbbraun. Die einzelnen Digitalinkörnchen werden, wenn in grösseren Spuren vorhanden, braun und sind in der Flüssigkeit als ebenso gefärbte Flecke sichtbar.

Coniin: Keine charakteristische Färbung.

Nicotin: Ebenso.

Brucin: «

Strychnin: «

Aconitin: « { Grössere Spuren zeigen dem Digitalin ähnliche Färbungen.

Papaverin: «

Narcotin: «

Atropin: «

Cocaïn: «

Papaverin: fast ebenso.

Veratrin: Bekannte Rothfärbung wie mit reiner concentrirter Schwefelsäure.

Codeïn: Gelb- bis blutrothe Färbungen.

Thebaïn: Jedes Körnchen hiervon gibt dunkelbraune Flecke.

Delphinin: Rothbraune Streifen.

Hyoscyamin: Keine charakteristische Färbung.

Emetin: Bei geringen Spuren ebenso. Grössere Spuren geben dunkelbraune Streifen.

Apomorphin: Fast nichts.

Narceïn: Keine charakteristische Färbung.

Morphin: Schön rothe bis gelbrothe Streifen, beziehungsweise Färbungen.

Die Mischung von 20 procentiger alkoholischer Benzaldehydlösung mit Schwefelsäure färbt sich — wie erwähnt — an und für sich mehr oder weniger gelb.

In dieser gelben Lösung heben sich dann an der Stelle, wo die betreffenden Krystalle, beziehungsweise Spuren der zu prüfenden Giftstoffe, sich befinden, die charakteristischen Färbungen ab.

Dieselben sind durchaus unbeständig und gehen — ebenso wie das Aldehyd- und Säure-Gemisch schon für sich allein — allmählich vom Rande aus in ein Blassrosa oder Violett über und allmählich färbt sich dann auch die ganze Lösung so.

Darum muss man bei Anwendung dieses Reagenses stets Controlproben mit einigen Tropfen 20 procentiger absolutalkoholischer Benzaldehydlösung und 1 Tropfen concentrirter Schwefelsäure nebenbei anstellen; dann treten neben einander verglichen, auch die angegebenen Färbungen deutlicher hervor.

Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.

Die maassanalytische Bestimmung des Quecksilbers durch arsenige Säure in alkalischer Lösung.

Von

C. Reichard.

Die verschiedenen bis jetzt existirenden Methoden der Quecksilberbestimmung auf titrimetrischem Wege beruhen entweder auf einer Ausfällung von Quecksilberchlorür, wobei das Quecksilber ausschliesslich in der Oxydulform vorhanden sein muss, oder aber auf der Fällbarkeit von salpetersaurer Quecksilberoxydlösung durch phosphorsaures Natrium. Letztere Methode erfordert durchaus die Anwesenheit sämmtlichen Quecksilbers als Oxydsalz und beschränkt sich lediglich auf salpetersaure Lösungen, während Mercurichlorid (Sublimat) sich nach dieser Methode nicht bestimmen lässt.

Der Umstand, dass die maassanalytische Bestimmung des Quecksilbers abhängig ist von der Art des vorliegenden Oxydes, beeinträchtigt die Bequemlichkeit der Ausführung sehr, ausserdem liefert auch die Phosphorsäuremethode nur annähernde Zahlen. Man wird daher unbedingt einer Methode, die unabhängig ist von der Oxydationsstufe des Quecksilbers, den Vorzug einräumen müssen, besonders wenn diese Methode eine Nebeneinanderbestimmung der verschiedenen Quecksilberoxyde zulässt.

Das Verfahren der maassanalytischen Bestimmung des Quecksilbers gründet sich auf die Beobachtung des Verhaltens beider Quecksilberoxyde gegen alkalische Lösungen von arseniger Säure beim Erwärmen [1]).

Das Quecksilberoxyd existirt bekanntlich in zwei Modificationen: dieselben zeigen quantitativ ein verschiedenes Verhalten, wenn sie mit alkalischen Lösungen von arseniger Säure zusammengebracht werden. Die rothe, durch Glühen erhaltene Modification wird in diesem Falle sogleich grau und löst sich nur zum Theil auf, indem ein Quecksilberarsenit entsteht, welches mit überschüssigem Natriumarsenit ein in Wasser lösliches Doppelsalz bildet. Die Lösung ist in der Kälte ziemlich beständig, beim Erhitzen dagegen tritt Reduction ein. Salzsäure fällt weisses Chlorür. Schwefelalkalien bewirken in der Lösung des Doppelsalzes braungelbe Niederschläge, welche sich im Ueberschuss des Schwefelalkalis lösen. Diese Lösung ist siedebeständig. Säuren scheiden daraus Quecksilbersulfid und Arsentrisulfid ab. Wahrscheinlich enthält die Lösung ein wasserlösliches sulfoarsenigsaures Quecksilberalkalisalz. Die gelbe Modification des Quecksilberoxyds verhält sich analog der rothen, dagegen besteht in quantitativer Hinsicht ein bedeutender Unterschied, indem sich das gelbe Oxyd leicht und vollständig in der alkalischen Lösung der arsenigen Säure löst. Es darf also in Zukunft bei qualitativen Untersuchungen nicht übersehen werden, dass Quecksilbersalze mit Natronlauge und arseniger Säure in Berührung, wie besprochen, auf einander einwirken. Denn, wird nach dem Ansäuern das Arsen als Sulfid in der Kälte gefällt, so bleibt die Arsensäure, welche bei der Reduction des Quecksilberoxyds entstanden ist, in Lösung, da Arsensäure erst in der Hitze als Sulfid gefällt wird, andererseits bleibt man völlig im Ungewissen darüber, in welcher Form das Quecksilber ursprünglich vorhanden war, ob als Oxyd oder als Oxydul. Es wird nämlich nicht nur Quecksilberoxyd, sondern auch Quecksilberoxydul durch arsenige Säure reducirt.

Zur Anwendung dieser reducirenden Einwirkung in quantitativer Hinsicht verfährt man nach meinen Erfahrungen am besten folgendermaassen: Die abgewogene und gelöste Menge eines Quecksilbersalzes wird mit einer im Ueberschuss zugesetzten Lösung von arseniger Säure in Natronlauge in arsenigsaures Quecksilber verwandelt und die Lösung zum Sieden erhitzt. Das Quecksilber scheidet sich dabei vollkommen als

---

[1]) Vergl. meine Abhandlung, Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft zu Berlin **30**, 1914 (1897).

schwarzes Metallpulver ab. Man filtrirt noch heiss und wäscht das Filter aus. Im klaren Filtrate bestimmt man nun mit Jod oder Kaliumpermanganat die Menge der nicht in Arsensäure übergegangenen arsenigen Säure.

Im Nachstehenden folgen die analytischen Belege, durch welche die Genauigkeit meiner Methode dargethan wird: 1 *g* reines Quecksilberchlorid ($Hg\,Cl_2$) wurde mit destillirtem Wasser zu 100 *cc* gelöst. Davon wurden je 10 *cc* entnommen, enthaltend 0,1 *g* $Hg\,Cl_2$. Nach der Gleichung: $Hg\,Cl_2 : Hg = 0{,}1 : x$ beträgt die Quecksilbermenge in 0,1 *g* $Hg\,Cl_2$ 0,074 *g*. Die hierzu gehörige Sauerstoffmenge wird gemäss der Gleichung: $Hg : O = 0{,}074 : x$ zu 0,005920 *g* gefunden.

Die Quecksilberchloridlösung wurde mit 3 *cc* einer Lösung von arseniger Säure in Natronlauge unter Kochen zersetzt und die im Filtrat enthaltene nicht oxydirte arsenige Säure mittelst Kaliumpermanganatlösung bestimmt. In diesem Falle entsprach 1 *cc* der Arsenlösung 13,5 *cc* der Kaliumpermanganatlösung, 63 *cc* aber von letzterer 0,1 *g* $As_2\,O_3$. Die zur Oxydation des Filtrats erforderliche Menge von Kaliumpermanganatlösung betrug 17 *cc*. Also waren zur Zersetzung von 0,1 *g* $Hg\,Cl_2$ $3 \times 13{,}5\,cc - 17\,cc = 23{,}5\,cc$ Kaliumpermanganatlösung erforderlich. 198 *g* arsenige Säure erfordern zur Oxydation zu Arsensäure 2 Atome Sauerstoff = 32 *g*; demnach brauchen $\frac{198}{2} = 99\,g\ As_2\,O_3$ ein Atom Sauerstoff = 16 *g*.

Statt 99 kann (wie ich mich überzeugt habe) ohne erheblichen Fehler 100 gesetzt werden. (Der Fehler beginnt erst in der dritten Decimalstelle!) Da nun 0,1 *g* $As_2\,O_2 = 63\,cc$ Kaliumpermanganatlösung erfordern, so kann man folgende Gleichung aufstellen:

$$63 : 0{,}016 = 23{,}5 : x.$$

Beim Berechnen dieser Gleichung ergibt sich eine Zahl für Sauerstoff, welche der oben festgestellten fast gleich ist.

Berechnet für Sauerstoff: 0,005920 *g*,
gefunden « « : 0,005960 *g*.

Mehrere Wiederholungen der Methode ergaben stets die gleichen Resultate.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

IV. Specielle analytische Methoden.

2. Auf Pharmacie bezügliche.

Von

H. Mühe.

Ueber die Untersuchung von Harzen. Im Anschluss an meinen vorigen Bericht über diesen Gegenstand[1]) theile ich im Folgendem Angaben über die Untersuchung von Gummiharzen mit.

Ueber Asa foetida hat J. Polásek[2]) eine umfangreiche und interessante Abhandlung veröffentlicht, in welcher das Hauptaugenmerk auf das Harz der Asa foetida gerichtet ist, während bislang nur das ätherische Oel dieser Droge eingehend untersucht wurde[3]). Bei dem überwiegend theoretischen Interesse, welches die Ausführungen des Verfassers beanspruchen, muss ich von einer eingehenden Besprechung der Arbeit absehen und werde im Folgendem nur kurz die Resultate mittheilen, welche Polásek bei seinen Versuchen erhalten hat.

Reine Thränen von Asa foetida amygdaloides enthielten:

In Aether lösliches Harz (Ferulasäureester des Asaresitannols)	61,40 %
In Aether unlösliches Harz (freies Asaresitannol)	0,60 „
Gummi	25,10 „
Aetherisches Oel	6,70 „
Vanillin	0,06 „
Freie Ferulasäure	1,28 „
Feuchtigkeit	2,36 „
Rest (Verunreinigungen)	2,50 „
	100,00 %

Das in Aether lösliche Harz war ein Harzester, und zwar der Ester der Ferulasäure und des Asaresitannols, dem die Formel $C_{24} H_{34} O_5$ zukommt.

---

1) Diese Zeitschrift **37**, 451.

2) Archiv d. Pharmacie **235**, 125.

3) Semmler, Archiv d. Pharmacie **229**, 1.

Aus dem Ester wurde ein

Benzoylderivat $C_{24} H_{33} O_5 - C_6 H_5 CO$ und ein

Acetylderivat $C_{24} H_{33} O_5 - CH_3 CO$ dargestellt.

Das Asaresitannol enthält demnach eine Hydroxylgruppe:

$$C_{24} H_{33} O_4 - OH.$$

Umbelliferon wurde bei der Spaltung mit Schwefelsäure als secundäres Product erhalten und dasselbe auch aus Ferulasäure synthetisch dargestellt, wobei daneben Guajakol entsteht. Die Nitrification des Harzalkohols lieferte Pikrinsäure.

Zur Bestimmung der Säure-, Ester- und Verseifungszahlen der Gummiharze mischen H. Beckurts und W. Brüche[1]) je 1 *g* des Harzes mit Glaspulver und ziehen das Gemisch in einem continuirlich wirkenden Extractionsapparate mit Weingeist aus. Die alkoholische Harzlösung wird zur Trockne verdampft, bei 100° getrocknet und gewogen, so gleichzeitig der Harzgehalt bestimmt und dann in 50 *cc* Weingeist wieder gelöst. Zur Bestimmung von Säure-, Ester- und Verseifungszahl werden je 25 *cc*, entsprechend 0,5 *g* Gummiharz, benutzt. Bestimmungen der Jodzahl haben die Verfasser bei Gummiharzen nicht ausgeführt.

Asa foetida. Eine Droge, die dem deutschen Arzneibuche entspricht, soll über 50 % an siedenden Alkohol abgeben und beim Veraschen nicht über 6 % Asche hinterlassen. Verfälschungen von Asa foetida in granis sind schon äusserlich leicht erkennbar und kommen deshalb auch selten vor; Asa foetida in massis ist dagegen öfter Verfälschungen ausgesetzt. Die von den Verfassern bei der Untersuchung von fünf verschiedenen Handelssorten der Droge erhaltenen Resultate sind in nachstehender Tabelle zusammengefasst.

No.	Asa foetida Handelssorte	Specif. Gewicht bei 15° C.	Asche in Procenten	In Weingeist löslich %	Säurezahl	Verseifungszahl	Esterzahl
1	in massis . .	1,730	12,0	36	40	181	141
2	depurata . .	1,290	3,1	43	29	209	180
3	depurata . .	1,280	2,9	50	31	214	183
4	in massis . .	1,293	5,0	58	43	205	162
5	in granis . .	1,316	5,8	44	27	206	179

[1]) Archiv d. Pharmacie **230**, 90.

E. Dieterich[1]) fand bei zahlreichen Untersuchungen von Asa foetida verschiedener Provenienz folgende Grenzzahlen:

Säurezahl	11,20— 82,30
Esterzahl	82,30—129,00
Verseifungszahl	121,80—184,00
Jodzahl	99,60—166,17
Asche	1,60— 66,05 %
Löslichkeit in Alkohol von 96 %	15,43— 78,83 „

K. Dieterich[2]) bestimmt die Säurezahl der Asa foetida, indem er die Droge in natura anwendet, in folgender Weise:

1 *g* des Gummiharzes übergiesst man mit 10 *cc* wässriger Halbnormal-Kalilauge und lässt 24 Stunden verschlossen bei Zimmertemperatur stehen. Man fügt nun 500 *cc* Wasser zu und titrirt mit Halbnormal-Schwefelsäure unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator zurück. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Kalilauge mit 28 multiplicirt gibt die Säurezahl.

Zur Bestimmung der Verseifungszahl übergiesst man 1 *g* der möglichst fein zerriebenen, als Durchschnittsmuster entnommenen Droge mit 30 *cc* alkoholischer Halbnormal-Kalilauge und kocht eine Stunde am Rückflusskühler. Man verdünnt alsdann mit 200 *cc* Weingeist und titrirt nach dem Erkalten unter Zusatz von Phenolphtaleïn mit Halbnormal-Schwefelsäure zurück. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Kalilauge mit 28 multiplicirt gibt die Verseifungszahl.

Die Esterzahl erhält man durch Subtraction der Säurezahl von der Verseifungszahl.

Zur Ausführung der Aschenbestimmung verbrennt man 1 *g* Stinkasant vorsichtig und glüht bis zum constanten Gewicht.

Ammoniacum. H. Beckurts und W. Brüche[3]) haben 6 Handelssorten dieser Droge untersucht, und zwar haben die Verfasser ausser den vom deutschen Arzneibuche vorgeschriebenen Prüfungen (Verhalten gegen Salzsäure, gegen Weingeist, Bestimmung des specifischen Gewichts und des Aschengehaltes) auch die Ermittelung der Säure-, Ester- und Verseifungszahl vorgenommen. Die von den Verfassern erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

---

1) Erstes Decennium der Helfenberger Annalen S. 35.
2) Helfenberger Annalen 1896, S. 310.
3) Archiv der Pharmacie **230**, 93.

No.	Ammoniacum Handelssorte	Spec. Gewicht bei 15° C.	Asche in Procenten	In Weingeist löslich %	Verhalten zu Salzsäure	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl
1	depurat.	1,214	4,47	59	normal	69	37	106
2	desgl.	1,198	3,20	63	desgl.	75	22	97
3	desgl.	1,190	0,79	68	desgl.	80	19	99
4	desgl.	1,200	3,97	61	desgl.	76	38	114
5	in granis	1,200	3,84	56	desgl.	70	35	105
6	depurat. Dieterich	1,197	0,90	62	desgl.	64	46	110

E. Dieterich[1]) theilt über die Untersuchung verschiedener Ammoniacum-Sorten folgende Grenzzahlen mit:

Säurezahl	57,12—135,00
Esterzahl	64,40— 98,00
Verseifungszahl	146,16—233,00
Jodzahl: des in Chloroform löslichen	145,05—175,39
Jodzahl: des in Alkohol löslichen	146,52—175,64
Verlust bei 100° C.	2,15— 12,20 %
Asche	0,90— 10,08 „
Löslichkeit in Alkohol von 96 %	40,00— 88,20 „

K. Dieterich[2]) hat sich sehr eingehend mit der Untersuchung von Ammoniacum und Galbanum beschäftigt. Der Verfasser beanstandet die bisher gebräuchlichen Methoden zur Bestimmung der Säure- und Verseifungszahl, weil nur der in Alkohol lösliche Theil der Gummiharze zur Untersuchung gelangte, während die flüchtigen und stark riechenden Bestandtheile, welche nach der Ansicht des Verfassers den pharmaceutischen Werth dieser Drogen bedingen, durch Verflüchtigung für die Untersuchung verloren gingen.

Zur Bestimmung der Säurezahl im Ammoniacum hat K. Dieterich verschiedene Versuche angestellt, die ich jedoch nicht näher besprechen kann. Der Verfasser schlägt auf Grund seiner Erfahrungen vor, die Säurezahl im Ammoniacum durch Destillation mit Wasserdämpfen zu bestimmen, wobei die Vorlage mit einer bekannten Menge Lauge zu beschicken ist. Um das Entweichen von flüchtigen Körpern zu verhüten

[1]) Erstes Decennium d. Helfenberger Annalen S. 34.
[2]) Helfenberger Annalen 1896, S. 105.

muss das Kühlrohr in die Lauge eintauchen. K. Dieterich gibt seiner Methode folgende Fassung: 0,5 *g* Ammoniacum werden in einem Kolben mit etwas Wasser übergossen und nun heisse Dämpfe durchgeleitet. Der erstere Kolben ist in einem Sandbade zur Verhütung zu starker Condensation zu erhitzen. Die Vorlage wird mit 40 *cc* wässeriger Halbnormal-Kalilauge beschickt und das aus dem Kühler kommende Rohr in die Lauge eingetaucht. Man destillirt genau 500 *cc* über, spült das Destillationsrohr von oben her und unten gut mit Wasser ab und titrirt unter Zusatz von Phenolphtaleïn zurück. Die Menge der gebundenen Milligramme Kaliumhydroxyd lassen leicht die Säurezahl berechnen.

Der Verfasser erhielt nach diesem Verfahren bei acht Ammoniacum-Sorten Zahlen, welche zwischen 112,0 und 212,8 schwanken.

Es ist bei dieser Methode freilich nicht ausgeschlossen, dass neben der bereits vorhandenen Säure nicht auch ein Theil neu abgespalten wird, die theilweise hohen Säurezahlen sprechen dafür. Da die Versuche jedoch unter den gleichen Bedingungen ausgeführt werden, so ist nach Ansicht des Verfassers der Fehler, d. h. eine etwas zu hohe Zahl, bei jeder Untersuchung derselbe. Ein grosser Vorzug der besprochenen Methode ist es, dass man bei der Titration den Umschlag leicht und sicher erkennen kann, was bei weingeistigen Harzlösungen nicht der Fall ist, denn es treten hier Zwischenfarben von hellroth, rosa bis braun auf, so dass der Umschlag nur sehr schwierig zu erkennen ist.

Versuche, welche Dieterich anstellte, um mittelst der Säurezahl Verfälschungen im Ammoniacum nachzuweisen (es kommt für diese Droge nur Galbanum in Betracht) ergaben ein negatives Resultat, denn bei Zusatz von 2, 4, 5 und 10 % Galbanum zum Ammoniacum ergaben sich Säurezahlen, die so wenig von den bei reinem Ammoniacum ermittelten abwichen, dass sie einen sicheren Schluss auf Verfälschungen nicht gestatteten. Der Verfasser empfiehlt deshalb stets eine qualitative Prüfung auf Galbanum in folgender Weise auszuführen[1]):

[1]) Nach der Vorschrift des deutschen Arzneibuches soll Ammoniacum Salzsäure, mit welcher das Harz erwärmt wird, nicht färben. Nach den Beobachtungen Dieterich's ist diese Reaction nicht zuverlässig, da die meisten Sorten Ammoniacum, wenn sie nur wenig mit Salzsäure erwärmt werden, auch bei Anwesenheit von Galbanum keine Färbung ergeben; werden sie aber mit Salzsäure stärker erwärmt, so geben auch bei Abwesenheit von Galbanum die meisten Sorten eine schmutzige, braune oder gelbe, jedenfalls gefärbte Mischung.

5 *g* des möglichst zerkleinerten Ammoniacums werden mit 15 *g* starker Salzsäure in einem Schälchen 15 Minuten gekocht, mit 15 *g* Wasser versetzt und durch ein doppeltes, vorher befeuchtetes Filter filtrirt. Das blanke Filtrat wird vorsichtig mit Ammoniak übersättigt. Bei Gegenwart von nur 2 $^0/_0$ Galbanum zeigt das ammoniakalische Filtrat im auffallenden Lichte die charakteristische blaue Fluorescenz des Umbelliferons.

Die Bestimmung der Verseifungszahl im Ammoniacum bewirkt K. Dieterich durch kalte fractionirte Verseifung, da alle Versuche die Verseifungszahl unter Erwärmen mittelst alkoholischer Lauge zu bestimmen, Zahlen ergaben, die darauf hindeuten, dass das Alkali tiefer auf das Gummiharz einwirkt und Zersetzungszahlen liefert. Die Ausführung des Versuches geschieht in folgender Weise:

Zweimal 1 *g* Ammoniacum werden zerrieben und mit je 50 *cc* Petroleumbenzin (specifisches Gewicht = 0,700) übergossen, dann je 25 *cc* alkoholischer Halbnormal-Kalilauge zugefügt und kalt unter häufigem Umschwenken in zwei verschlossenen Flaschen von je einem Liter Inhalt 24 Stunden stehen gelassen. Die eine Probe wird nun unter Zusatz von 500 *cc* Wasser und unter Umschwenken sofort mit Halbnormal-Schwefelsäure und Phenolphtaleïn zurücktitrirt. Diese Zahl ist die Harzzahl. Die zweite Probe wird weiter behandelt, und zwar setzt man 25 *cc* wässerige Halbnormal-Kalilauge und 75 *cc* Wasser zu und lässt unter häufigem Umschütteln noch 24 Stunden stehen. Man verdünnt dann mit 500 *cc* Wasser und titrirt mit Halbnormal-Schwefelsäure und Phenolphtaleïn unter Umschwenken zurück. Die so erhaltene Zahl repräsentirt eine perfecte Verseifungszahl. Durch Subtraction der Harzzahl von der Verseifungszahl erhält man die Gummizahl. Der Verfasser hat nach dieser Methode 6 Sorten von Ammoniacum untersucht, die erhaltenen Werthe finden sich in nachstehender Tabelle.

No.	Harzzahl	Gummizahl	Verseifungszahl
1	141,40	18,20	159,60
2	124,60	23,80	148,40
3	155,40	7,00	162,40
4	154,00	8,40	162,40
5	99,40	46,20	145,60
6	149,80	4,20	154,00

Versuche, welche K. Dieterich anstellte, um mittelst dieser seifungsmethode Verfälschungen des Ammoniacums durch Galbanum r zuweisen, zeigten, dass bei einem Gehalt von 5, 10 und 20 % an banum die Harz-, Gummi- und Verseifungszahlen niedriger liegen bei reinem Ammoniacum.

H. Luz[1]) hat das Ammoniacum einer sehr eingehenden U suchung unterworfen auf die ich hier nur hinweisen kann, die Ergeb der umfangreichen Arbeit waren folgende. Die quantitative Untersucl lieferte nachstehende Zahlen.

Harz	69,000 %
In Wasser lösliche Substanz	22,675 «
In Wasser unlösliche Substanz	3,525 «
Wasser	4,450 «
	99,650 %

Das Gummiharz besteht aus Harz, Gummi und ätherischem Daneben enthält es etwa 3,5 % eines in Wasser und Alkohol u lichen Rückstandes. Der in Alkohol und Aether lösliche Theil Ammoniacum ist ein Gemenge eines sogenannten sauren und e indifferenten Harzes, beide Harze fand Luz schwefelfrei, im Ge satz zu Preiszewski, welcher letzteres als schwefelhaltig bezeich Bei der Verseifung des sogenannten sauren Harzes resultirte Sali säure, daneben flüchtige Säuren, bestehend aus Baldrian- und But säure, sowie ein Alkohol, welcher in die Reihe der Resitannole gehört dieselbe Formel besitzt wie das Galbaresitannol, $C_6 H_{10} O$ (respec $C_{18} H_{30} O_3$). Das Harz ist also ein Salicylsäure-Resitannolester.

Von dem Resitannol wurden dargestellt:

Ein Acetylderivat von der Formel: $C_{18} H_{29} O_3 CH_3 CO$.

Ein Benzoylderivat von der Formel: $C_{18} H_{29} O_3 C_6 H_5 CO$.

Aus beiden ergibt sich, dass die Formel des Ammoresitan $C_6 H_{10} O$ zu verdreifachen ist, und dass der Körper eine Hydroxylgru enthält, was gleichfalls mit dem Galbaresitannol übereinstimmen wür

Bei der Oxydation dieses Resitannols mit Salpetersäure resulti Styphninsäure, bei der Kalischmelze Resorcin. Aetherisches Oel f sich nur in geringer Menge im Ammoniacum. Dasselbe enthält k Umbelliferon und ist frei von Schwefel. Aus dem rohen Ammoniac

[1]) Archiv d. Pharmacie 233, 540.

wurden Spuren einer freien Säure erhalten, deren Schmelzpunkt sowie Eisenchloridreaction auf Salicylsäure hinweisen.

Das Gummi enthält

etwa 3,5 % Asche,
« 1,2 « Calciumoxyd

und ist wahrscheinlich als ein dem Gummi arabicum verwandtes, saures Calciumarabinat zu betrachten.

Galbanum. H. Beckurts und W. Brüche[1]) haben von fünf Handelssorten Galbanum das specifische Gewicht, den Aschengehalt, die in Weingeist löslichen Theile, sowie Säure-, Ester- und Verseifungszahl bestimmt. Die erhaltenen Zahlen sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

No.	Galbanum Handelssorte	Spec. Gewicht bei 15° C.	Asche in Procenten	In Weingeist löslich %	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl
1	depuratum . .	1,110	4,0	63	22	88	110
2	„	1,130	8,7	56	19	91	110
3	„	1,109	4,1	58	40	69	109
4	„	1,133	8,4	54	19	63	82
5	in granis . . .	1,121	4,9	60	25	90	115

E. Dieterich[2]) hat bei der Untersuchung von Galbanumsorten verschiedener Provenienz folgende Grenzzahlen erhalten:

Säurezahl	5,16— 68,80
Esterzahl	55,70—179,00
Verseifungszahl	75,02—241,00
Jodzahl { des in Chloroform löslichen	62,92— 92,92
Jodzahl { des in Alkohol löslichen .	72,73—181,35.
Verlust bei 100° C.	1,10— 30,98 %
Asche	0,15— 31,31 «
Löslichkeit in Alkohol von 96 % . .	17,83— 92,16 «
Wasser	21,40 %

K. Dieterich[3]) bestimmt die Säurezahl im Galbanum genau in der oben bei Ammoniacum angegebenen Weise.

---

1) Archiv d. Pharmacie **280**, 92.
2) Erstes Decennium der Helfenberger Annalen S. 35.
3) Helfenberger Annalen 1896, S. 119.

Der Verfasser erhielt bei der Untersuchung von 5 Galbanum-Sorten folgende Mittelwerthe als Säurezahl:

1 = 73,50
2 = 96,60
3 = 114,20
4 = 95,48
5 = 96,32

Zusätze von Ammoniacum zum Galbanum drücken die Säurezahlen herab, solche von Asa foetida erhöhen dieselben. Während der Destillation prüft man das Destillat durch den Geruch, schon eine Verfälschung des Galbanums mit 5 % Asa foetida lässt den penetranten Geruch der Asa foetida bei der Destillation deutlich wahrnehmen.

Die Verseifungszahl ermittelt K. Dieterich analog wie beim Ammoniacum durch kalte fractionirte Verseifung[1]).

Bei der ersten Titration (der Feststellung der Harzzahl) lässt man nach erfolgtem Umschlag noch einige Minuten stehen und titrirt die meist wieder schwach auftretende Rothfärbung noch zurück.

Der Verfasser erhielt bei der Untersuchung von 5 Sorten Galbanum folgende Mittelzahlen aus je zwei Bestimmungen:

No.	Harzzahl	Gummizahl	Verseifungs-zahl
1	122,50	13,30	135,80
2	107,80	8,40	116,20
3	108,50	16,10	124,60
4	113,40	8,50	116,90
5	109,90	8,40	118,80

Versuche, welche der Verfasser anstellte, um mittelst der Harz- und Verseifungszahlen Verfälschungen zu erkennen, ergaben ein negatives Resultat.

Euphorbium. H. Beckurts und W. Brüche[2]) theilen die Untersuchungs-Resultate von drei Proben Euphorbium unbekannter Herkunft mit; bestimmt wurden Säure-, Ester- und Verseifungszahl, sowie die Asche. Die von den Verfassern erhaltenen Zahlen sind in nachstehender Tabelle aufgeführt.

---

1) Vergl. S. 757.
2) Archiv d. Pharmacie **230**, 91.

Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl	Aschenbestandtheile in Procenten
18	63	81	2
25	58	83	1,8
21	49	70	1,3

K. Dieterich[1]) theilt die Zahlen mit, welche er bei der kalten und fractionirten Verseifung[2]) der Droge erhalten hat; zur Analyse gelangten vier Sorten von Euphorbium, die erhaltenen Zahlen finden sich in nachstehender Tabelle.

	Harzzahl	Verseifungszahl
Euphorbium electum .	71,40	85,40—88,20
Euphorbium pulvis .	72,80—77,00	85,40—86,80
„ „ .	72,10—72,80	82,60—85,40
„ „ .	77,00—78,40	89,60—91,00

Gutti. H. Beckurts und W. Brüche[3]) haben in vier verschiedenen Handelssorten der Droge die Asche, das Verhalten gegen Ammoniak, die Säure, Ester- und Verseifungszahl bestimmt. Gutti kommt mit Reismehl, Sand und Rindenpulver verfälscht vor. Dieselben bleiben bei der Behandlung mit Ammoniak ungelöst und lassen sich im Rückstande leicht erkennen. Die von den Verfassern erhaltenen Zahlen sind in nachstehender Tabelle aufgeführt.

Asche in Procenten	Verhalten zu Ammoniak	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl
0,49	vollkommen löslich	79	61	140
0,63	sehr geringer Rückstand	81	50	131
0,58	vollkommen löslich	69	43	112
0,71	desgleichen	71	44	115

1) Helfenberger Annalen 1896, S. 68.
2) Vergl. diese Zeitschrift **37**, 461.
3) Archiv d. Pharmacie **230**, 92.

K. Dieterich[1]) hat von fünf Sorten Gutti die Verseifungszahlen auf kaltem Wege[2]) bestimmt, die dabei erhaltenen Zahlen finden sich in nachstehender Tabelle.

	Harzzahl	Verseifungszahl
Gutti naturale . .	109,20—110,60	127,40—131,60
Gutti pulvis. . .	110,60—112,00	124,60—133,00
Gutti naturale . .	105,00—107,80	121,80—124,60
desgleichen	110,60	128,80
Gutti electum . .	114,80—116,20	137,20—138,60

V. Atom- und Aequivalentgewichte der Elemente.

Von

H. Bayerlein.

Das Atomgewicht des Kobalts. Analog der Atomgewichtsbestimmung des Nickels[3]) hat Theodore William Richards in Gemeinschaft mit Gregory Paul Baxter[4]) eine Neubestimmung des Atomgewichts des Kobalts ausgeführt.

Das zu den Untersuchungen dienende Kobaltbromid wurde durch Ueberleiten von Bromdampf über erhitztes schwammförmiges Kobaltmetall dargestellt, und das gebildete Bromid in dem gleichen Apparat, welcher zur Sublimation des Nickelbromids diente, in einem Gasgemisch von Bromdampf, Bromwasserstoffsäure und Stickstoff sublimirt.

Der Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit war hierbei nicht so absolut nothwendig, da die hellgrünen, wasserfreien Kobaltbromidkrystalle viel schwerer zersetzt werden als das Nickelbromid, obwohl das Kobaltsalz viel hygroskopischer und in Wasser leichter löslich ist als das Nickelsalz. Das zur Aufnahme des sublimirten Kobaltbromids dienende Porzellanrohr hatte sich nach den anfänglichen Sublimationen

1) Helfenberger Annalen 1896, S. 72.

2) Vergl. diese Zeitschrift 37, 461.

3) Vergl. diese Zeitschrift 37, 726.

4) Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences 33, 115; von den Verfassern eingesandt.

mit einer glänzenden Kobaltglasur überzogen, wodurch das Sublimat vor der Verunreinigung durch Zersetzungsproducte des Porzellans geschützt wurde, ausserdem wurde für die Bestimmungen stets nur der innere Theil des Sublimats verwandt. Mit Ausnahme des für den ersten Versuch angewandten Kobaltbromides löste sich das Präparat stets vollkommen klar in kaltem Wasser.

Das specifische Gewicht des Kobaltbromids wurde, bei 25 ° C. in Petroleum bestimmt, zu 4,909 gefunden.

Reindarstellung des Kobaltbromids.

Zwei Proben des zur Darstellung von Kobaltbromid dienenden Metalles wurden auf ganz von einander verschiedenen Wegen gereinigt, eine dritte Probe wurde durch Combination dieser beiden Reinigungsverfahren erhalten.

1. Ungefähr 300 *g* käufliches Kobaltchlorid wurden in 1 *l* Wasser gelöst, aus der Lösung wurde, ohne vorheriges Ansäuern, ein Theil des Kobalts durch Schwefelwasserstoff gefällt, der Niederschlag wurde nach längerem Stehen abfiltrirt und, da er sich als kupferhaltig erwies, aus dem Filtrat nochmals ein Theil des Kobalts mit Schwefelwasserstoff abgeschieden. Das Filtrat dieses Niederschlages, welcher vollkommen frei von Kupfer war, wurde mit viel Salzsäure und hierauf mit Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaction versetzt und nun das Kobalt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vollkommen gefällt.[1] Der Niederschlag wurde wiederholt mit Wasser gewaschen und hierauf mit kalter verdünnter Salzsäure digerirt. Nach dem Auswaschen durch Decantation mit Wasser wurde das Schwefelkobalt in Königswasser gelöst, die Lösung wurde verdünnt, filtrirt und durch Eindampfen vom Säureüberschuss befreit. Nach dem Aufnehmen des Rückstandes mit viel Wasser wurde die Flüssigkeit mit Natronlauge in geringem Ueberschuss versetzt, stark essigsauer gemacht und nun das Kobalt mit salpetrigsaurem Kali gefällt. Da die durch dieses Verfahren beabsichtigte Trennung des Kobalts vom Nickel bekanntlich nur bei Abwesenheit von Kalk vollkommen gelingt, wurden alle zur Trennung verwandten Reagentien besonders auf Kalk geprüft.

Das Kaliumkobaltnitrit wurde nach mehrmaligem Decantiren wieder in Salzsäure gelöst und die Fällung mit Kaliumnitrit wiederholt. Der erhaltene Niederschlag wurde hierauf wieder in Salzsäure gelöst und aus der Lösung das Kobalt abermals durch Schwefelwasserstoff als

Sulfid gefällt. Aus diesem wurde durch Auflösen in Salpetersäure und wiederholtes Eindampfen der Lösung chlorfreies Kobaltnitrat dargestellt und das Nitrat zur Entfernung von Alkalien in ammoniakalischer Lösung der Elektrolyse unterworfen.

Da die elektrolytische Abscheidung des Kobalts aus der Nitratlösung aber nicht den erwarteten Erfolg hatte, wurde die Elektrolyse in der ammoniakalischen Lösung des Sulfats vorgenommen, aus welcher das Metall in Form eines ziemlich glänzenden Ueberzuges in einer Platinschale durch einen über 1 Amp. starken Strom abgeschieden wurde.

Nach dem Waschen mit Wasser wurde das Kobalt in Salpetersäure gelöst, der Säureüberschuss wurde durch Abdampfen entfernt und Ammoniak in geringem Ueberschuss zugefügt. Der erhaltene grüne Niederschlag wurde, nach mehrmaliger Decantation mit Wasser, filtrirt, getrocknet, vom Filter getrennt und durch Erhitzen über einer Spirituslampe in schwarzes Kobaltoxyd verwandelt. Dieses wurde, wie beim Nickel angegeben, durch Glühen im Ammoniakgasstrom zu schwammförmigem Metall reducirt und wie beschrieben in das Bromid übergeführt.

Das so erhaltene Präparat lieferte das Material für die in den Tabellen mit I bezeichneten Bestimmungen.

2. Die zweite Methode der Darstellung von reinem Kobaltbromid gründete sich auf die Fällung des Kobalts als Purpureokobaltchlorid. Durch die Mischung einer Lösung von Kobaltchlorid, Chlorammonium und Ammoniak wurde längere Zeit ein Luftstrom geleitet, wodurch eine bedeutende Menge von Purpureokobaltchlorid ausgeschieden wurde. Durch Ansäuern der vom Niederschlag getrennten Flüssigkeit mit Salzsäure und Abkühlen wurde eine weitere Menge der Aminverbindung gewonnen.

Eine bessere Ausbeute lieferte folgendes Verfahren. In die stark ammoniakalische Kobaltchloridlösung wurde langsam Brom eintropfen gelassen, wobei sich ein schwerer Niederschlag abschied; die davon getrennte Lösung lieferte nach dem Ansäuern und Abkühlen den grössten Theil des in ihr enthaltenen Kobalts.

Mehrere Partien des nach diesen beiden Verfahren erhaltenen Präparates wurden gemischt und in heissem Ammoniak gelöst. Die Lösung wurde filtrirt und das Filtrat nach dem Ansäuern mit Salzsäure abgekühlt, wobei sich fast alles Kobaltsalz wieder abschied. Der Nieder-

schlag wurde nach dem Auswaschen mit verdünnter Salzsäure nochmals umkrystallisirt, dann auf einem Filter gesammelt und getrocknet. Nach dem Trocknen wurde er vom Filter getrennt, mit Schwefelsäure auf einem Sandbad erhitzt, bis kein Chlor und keine Salzsäure mehr entwich, und so in Kobaltammoniumsulfat verwandelt.

Aus der chlorfreien Lösung dieses Salzes wurde das Kobalt wie oben durch Elektrolyse abgeschieden und dieses wie beschrieben in Kobaltbromid übergeführt, mit welchem die in den Tabellen mit II bezeichneten Bestimmungen vorgenommen wurden.

3. Bei der dritten Reinigungsmethode wurde das nach 1. rein dargestellte Kobaltnitrat als Aminverbindung abgeschieden und diese 6 mal durch Lösen in Ammoniak und Ausfällen mit Salzsäure umkrystallisirt. Die zuletzt erhaltene Ausscheidung wurde wie in 2. behandelt und von dem schliesslich erhaltenen Kobaltbromid ein Theil nochmals umsublimirt. Die mit dem nicht umsublimirten Bromid ausgeführte Bestimmung ist in den Tabellen mit III, die mit dem umsublimirten ausgeführte mit IV bezeichnet.

Auf die von den Verfassern ausgeführten Reinigungen der Reagentien kann hier nur verwiesen werden.

Methode der Analyse des Kobaltbromids.

Um das sehr hygroskopische Kobaltbromid im vollkommen wasserfreien Zustande zur Wägung zu bringen, wurde das gleiche Verfahren eingeschlagen, welches zum Trocknen des Nickelbromids angewandt wurde. Das Kobaltbromid wurde in einer Atmosphäre von Brom, Bromwasserstoff und Stickstoff erhitzt, im trocknen Stickstoffstrom erkalten gelassen und in trockner Luft automatisch in ein Wägegläschen übergeführt. Der hierzu dienende Apparat ist im Original abgebildet und ausführlich beschrieben.

Bei den in der Tabelle I aufgeführten vorläufigen Bestimmungen wurde die aus einer abgewogenen Portion Kobaltbromid erhaltene Menge Bromsilber gewogen und das Atomgewicht des Kobalts aus dem Verhältniss $2\,AgBr : CoBr_2$ ermittelt.

Alle Wägungen sind auf das Vacuum reducirt, das Atomgewicht des Sauerstoffs wurde zu 16, das des Silbers zu 107,93 angenommen.

Tabelle I.

Nr.	Probe des Kobalt-bromids	Gewicht des angewandten Kobaltbromids g	Gewicht des erhaltenen Bromsilbers g	Atomgewicht des Kobalts
1	I	2,25295	3,86818	58,950
2	I	2,88763	4,95732	58,975
3	I	1,88806	3,24056	59,026
			Mittel:	58,984

Aus dem bei den Vorversuchen erhaltenen Atomgewicht des Kobalts wurde die zur Fällung des Broms in einer abgewogenen Menge Kobaltbromid nöthige Menge Silber berechnet und bei den folgenden Bestimmungen für jeden Fall abgewogen und in Salpetersäure gelöst. Die verdünnte Silberlösung wurde mit der verdünnten Kobaltbromidlösung in einem mit Glasverschluss versehenen Erlenmeyer'schen Kolben vermischt und stark geschüttelt. Nach längerem Stehen wurde bei den Bestimmungen Nr. 4, 6 und 7 der Endpunkt der vollständigen Fällung durch Hin- und Zurücktitriren mit $^1/_{100}$ normal-Silberlösung und $^1/_{100}$ normal-Bromwasserstofflösung, bei den Bestimmungen Nr. 8, 9, 11, 12 und 13 mit Hülfe des Nephelometers[1]) ermittelt.

Die so erhaltenen Resultate sind in Tabelle III zusammengestellt, die in Tabelle II aus dem Verhältniss $2\,AgBr : CoBr_2$ abgeleiteten Bestimmungen sind in analoger Weise wie bei der Bestimmung des Atomgewichts des Nickels ausgeführt worden, indem das aus den austitrirten Flüssigkeiten erhaltene Bromsilber abfiltrirt und gewogen wurde.

Selbstverständlich wurde hier, wie auch beim Nickel, die Menge Bromsilber, welche der beim Austitriren zugesetzten Bromwasserstoffsäure entsprach, in Abzug gebracht. Die beim Auswaschen des Bromsilbers, in einem Gooch'schen Tiegel über Asbest, von dem Waschwasser mitgerissenen Asbestfasern wurden besonders bestimmt.

[1]) Proceedings of the Americ. Acad. of Arts and Sciences **30**, 385; diese Zeitschrift **34**, 496 (1895).

Tabelle II.

$2 AgBr : CoBr_2$.

Nr.	Probe des Kobaltbromids	Gewicht des angewandten Kobaltbromids *g*	Gewicht des erhaltenen Bromsilbers *g*	Atomgewicht des Kobalts
4	I	1,33564	2,29296	58,975
6	I	2,58129	4,43095	58,998
7	I	2,84382	4,88135	59,009
8	I	1,83722	3,15368	59,000
9	I	2,68584	4,61046	58,996
10	II	3,18990	5,47607	58,982
11	II	2,88914	4,95943	58,997
12	III	2,32840	3,99706	58,987
13	IV	1,91703	3,29053	59,010
			Mittel:	58,995

Tabelle III.

$2 Ag : CoBr_2$.

Nr.	Probe des Kobaltbromids	Gewicht des angewandten Kobaltbromids *g*	Gewicht des erhaltenen Bromsilbers *g*	Atomgewicht des Kobalts
4	I	1,33564	1,31702	59,002
6	I	2,58129	2,54585	58,955
7	I	2,84382	2,80449	58,977
8	I	1,83722	1,81170	58,991
9	I	2,68584	2,64879	58,969
11	II	2,88914	2,84891	58,998
12	III	2,32840	2,29593	59,003
13	IV	1,91703	1,89033	58,999
			Mittel:	58,987
			Mittel aus Tabelle II und III:	58,991.

Den Verfassern lieferte auch hier der Vergleich der Summe des zu den Versuchen angewandten Silbers mit dem erhaltenen Bromsilber einen Beweis der Genauigkeit der Resultate. Die angewandten 18,16302 *g* Silber ergaben 31,61642 *g* Bromsilber. Von Stas wurde der Gehalt des Bromsilbers an Silber zu 57,445 % gefunden, aus den obigen Zahlen berechnet sich ein solcher von 57,446 %.

Von noch grösserer Wichtigkeit ist den Verfassern die Identität der Resultate, welche mit den auf verschiedene Weise hergestellten Präparaten erhalten wurde.

Als Mittelwerth aus den vier verschiedenen Proben ergibt sich bei

Probe I	58,987
Probe II	58,992
Probe III	58,995
Probe IV	59,004.

Als Resultat der vorliegenden Arbeit, welche das erste Glied einer Reihe von noch auszuführenden Versuchen über den gleichen Gegenstand darstellt, ergibt sich für das Atomgewicht des Kobalts die Zahl **58,99** wenn Sauerstoff = 16 und **58,55** wenn Sauerstoff = 15,88 gesetzt wird.

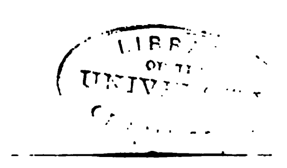
Die Verfasser schliessen aus ihren Untersuchungen über Kobalt und Nickel, dass wenn das von G. Krüss und F. W. Schmidt seinerzeit vermuthete neue Element »Gnomium« wirklich existire, sein Atomgewicht nicht viel von dem des Kobalts und des Nickels verschieden sein könne.

Berichtigungen.

Im Jahrgang **35** dieser Zeitschrift Seite 338, Anmerkung 3 lies: „Diese Zeitschrift **32**, 529“ statt „diese Zeitschrift **33**. 529“.

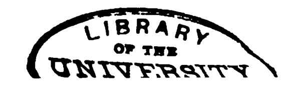
Im Jahrgang **36** dieser Zeitschrift Seite 446 und 447 lies: „Nachtrag zu Seite 440 bis 447“ statt „Nachtrag zu Seite 028 bis 035“.

Im Jahrgang **37** dieser Zeitschrift Seite 22, Zeile 2 und 3 von oben lies: „sowie auch anderer Fehling'sche Lösung reducirender Körper“ statt „sowie auch anderer durch Fehling'sche Lösung reducirbarer Körper“.



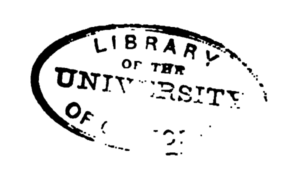
Autorenregister.

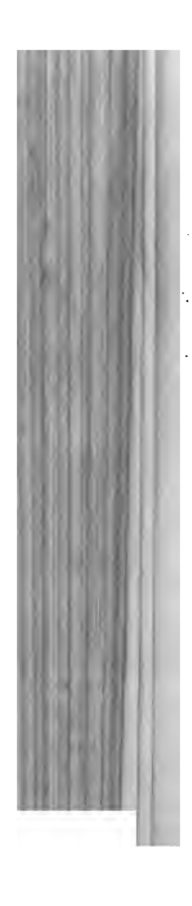
Autorenregister.



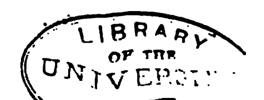
Sachregister.

(Die Salze sind bei den betreffenden Säuren oder Halogenen zu suchen. Das Sachregister umfasst auch die amtlichen Verordnungen und Erlasse. Die darauf bezüglichen Hinweise sind durch cursive Zahlen, sowie dadurch kenntlich, dass vor die Zahlen gesetzt ist: A. V. u. E.)

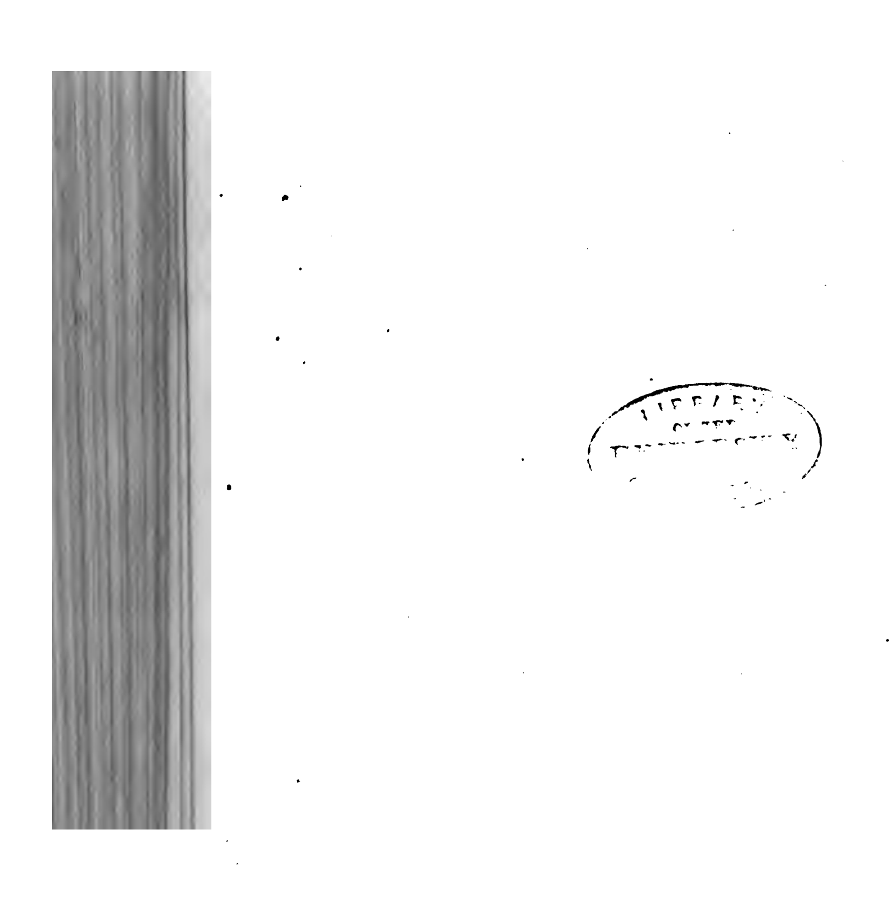

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY

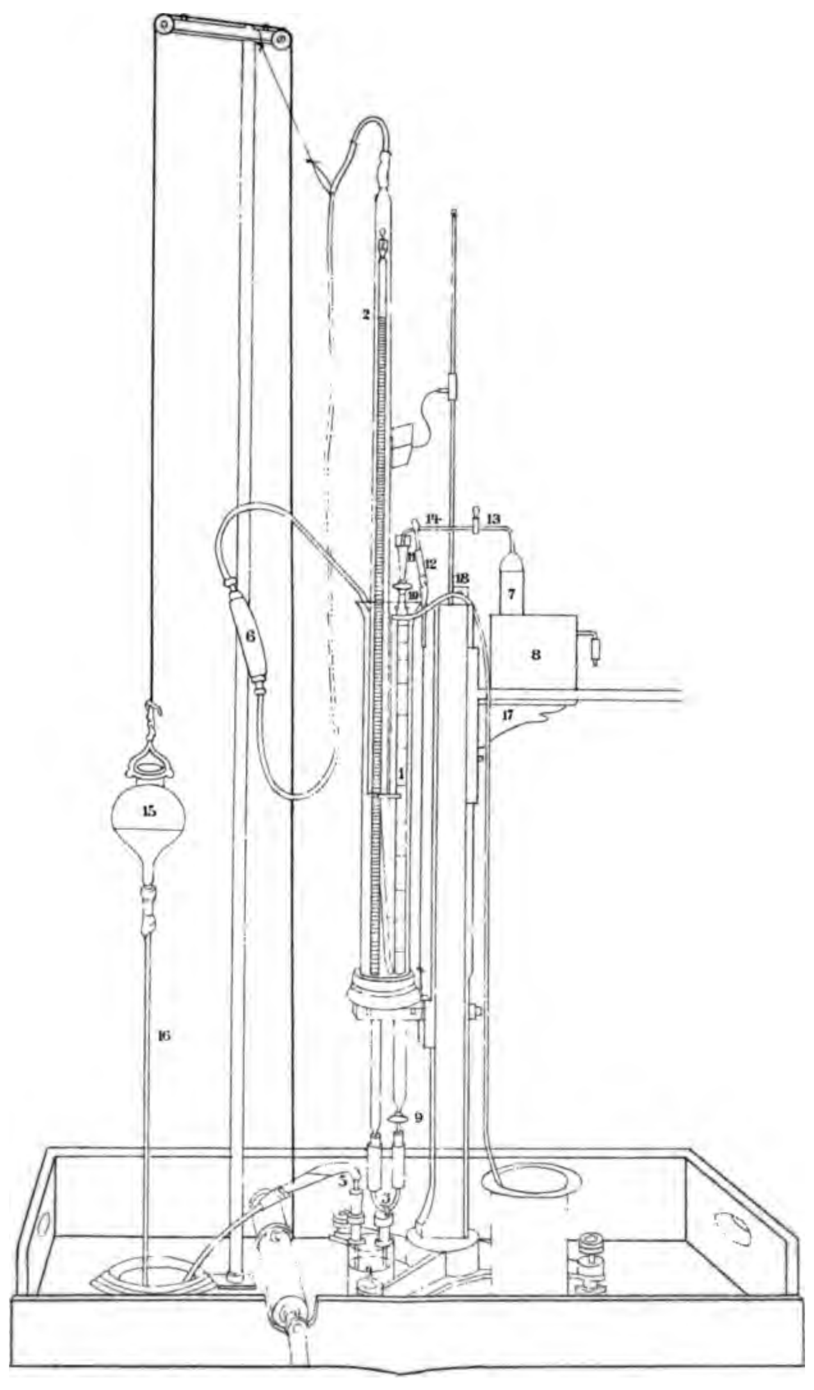


Zu Mörner, zur gleichzeitigen Bestimmung des Kohlenstoffs und Stickstoffs durch Verbrennung im Vacuum.



Kgl. Univers.-Druckerei v. H. Stürtz, Würzburg





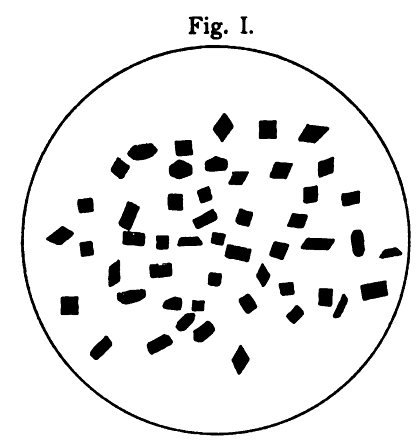
Zu Mörner, zur gleichzeitigen Bestimmung des Kohlenstoffs und Stickstoffs durch Verbrennung im Vacuum.

fel I

eter.

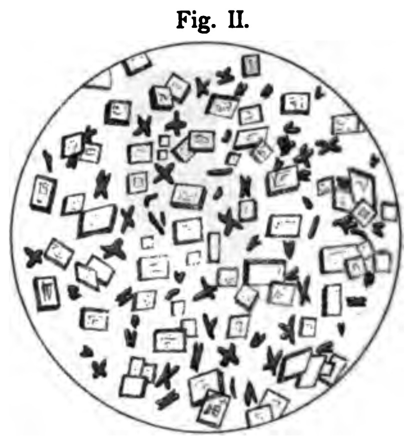


Fig. I.



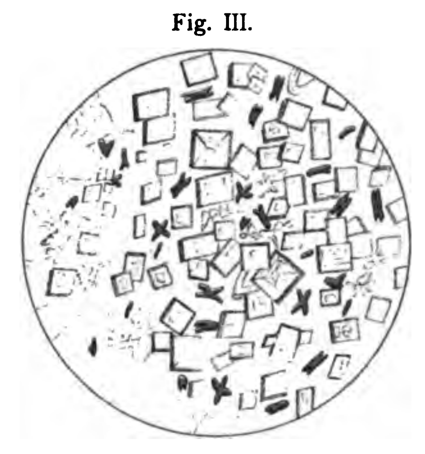
Durch Kaliumpermanganatlösung gefärbte Krystalle von Rubidiumperchlorat.
(150. Vergr.)

Fig. II.



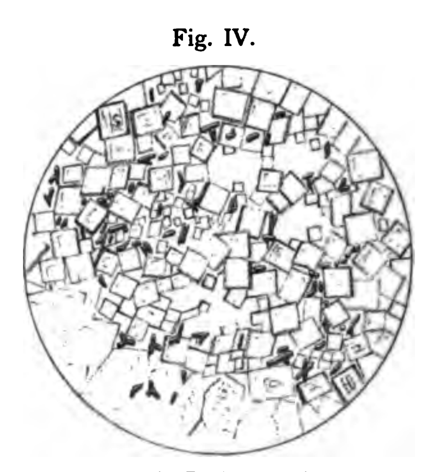
Aus einer 2 % Perchlorat enthaltenden Salpeterlösung gewonnenes Präparat nach dem Ausfärben des Rubidiumperchlorats mit Kaliumpermanganatlösung.
(150. Vergr.)

Fig. III.



Aus einer 1 % Perchlorat enthaltenden Salpeterlösung gewonnenes Präparat nach dem Ausfärben des Rubidiumperchlorats mit Kaliumpermanganatlösung.
(150. Vergr.)

Fig. IV.



Aus einer 0,2 % Perchlorat enthaltenden Salpeterlösung gewonnenes Präparat nach dem Ausfärben des Rubidiumperchlorats mit Kaliumpermanganatlösung.
(150. Vergr.)

Zu H. Fresenius und H. Bayerlein, Nachweis von Perchlorat im Chilisalpeter

C. W. KREIDEL'S VERLAG IN WIESBADEN. KGL. UNIV.-DRUCK. H. STÜRTZ, WÜRZ





